

**REAKTIONEN
CYCLISCH-KONJUGIERTER CARBENE
MIT ALKOHOLEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

HEINZ-DIETER SLUMA

aus Mülheim/Ruhr

Bochum 1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0040

**REAKTIONEN
CYCLISCH-KONJUGIERTER CARBENE
MIT ALKOHOLEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

HEINZ-DIETER SLUMA

aus Mülheim/Ruhr

Bochum 1984

Berichterstatter : Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter : Prof. Dr. W.R. Roth
Tag der mündlichen Prüfung : 5. Juli 1984

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Ergebnisse wurden in der Zeit von Juni 1981 bis Januar 1984 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse

am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich herzlich für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

In Dankbarkeit
für meine Eltern
und
Ulrike

Allgemeiner Teil

1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	11
3.	Reaktionen und Ergebnisse	16
3.1.	4,5-Benzocycloheptatrienyliden <u>26a</u>	16
3.1.1.	Synthese von 7-Chlor-5H-benzocyclohepten <u>43</u>	16
3.1.2.	Solvolysen von 7-Chlor-5H-benzocyclohepten <u>43</u>	17
3.1.3.	Synthese von 4,5-Benzotropen-Tosylhydrazon <u>46</u>	23
3.1.4.	Photolysen von 4,5-Benzotropen-Tosylhydrazon <u>46</u>	24
3.1.5.	Diskussion zu 3.1.	26
3.2.	2,3-Benzocycloheptatrienyliden <u>27a</u>	32
3.2.1.	Synthese von 9-Chlor-5H-benzocyclohepten <u>48a</u> und 5-Chlor-7H-benzocyclohepten <u>48b</u>	32
3.2.2.	Solvolysen von <u>48</u>	34
3.2.3.	Synthese von 2,3-Benzotropen-Tosylhydrazon <u>53</u>	36
3.2.4.	Photolysen von 2,3-Benzotropen-Tosylhydrazon <u>53</u>	37
3.2.5.	Diskussion zu 3.2.	38
3.3.	3,4-Benzocycloheptatrienyliden <u>28a</u> und 4,5-Benzocyclohepta-1,2,4,6-tetraen <u>28b</u>	42
3.3.1.	Synthese von 6-Chlor-5H-benzocyclohepten <u>58a</u> und 8-Chlor-5H-benzocyclohepten <u>58b</u>	42
3.3.2.	Solvolysen von <u>58</u>	43
3.3.3.	Versuche zur Synthese von (Benzo[a]bicyclo- [4.1.0]-hepten-7-yl-)N-nitrosocarbamat <u>59</u>	51
3.3.4.	Hydrierungsversuche	54
3.4.	4,5,6,7-Dibenzocyclohepta-1,2,4,6-tetraen <u>29b</u>	54
3.4.1.	Synthese von 6-Chlor-5H-dibenzo[a,c]- cyclohepten <u>80</u>	56

3.4.2.	Solvolysen von 6-Chlor-5H-dibenzo[a,c]- cyclohepten <u>80</u>	56
3.4.3.	Dibenzo[a,c]bicyclo[4.1.0]heptadien-7- yliden <u>83</u>	60
3.4.3.1.	Synthese von N-(Dibenzo[a,c]bicyclo[4.1.0]- heptan-7-yl)-N-nitrosoharnstoff <u>82</u>	61
3.4.3.2.	Desaminierung von <u>82</u>	62
4.	Zusammenfassende Diskussion zu 3.	65
5.	Synthese von Vergleichssubstanzen	74
6.1.	Indenyliden <u>99</u>	79
6.1.1.	Herstellung von Diazoinden <u>98</u>	79
6.1.2.	Photolysen von Diazoinden <u>98</u>	79
6.2.	Phenalenyliden <u>102</u>	84
6.2.1.	Synthese von Phenalenon-Tosylhydrazon <u>104</u>	84
6.2.2.	Photolyse von <u>104</u> in Methanol/Methanolat	85
7.	Diskussion zu 6.	86
8.	Zusammenfassung	89

Experimenteller Teil

9.	Geräte und Betriebsbedingungen	93
10.	Reaktionen und Synthese zu 3.1.	100
10.1.	Synthese von 4,5-Benzotropen <u>41</u>	100
10.2.	Synthese von 7-Chlor-5H-benzocyclohepten <u>43</u>	104
10.3.	Solvolysen von <u>43</u> in Alkohol/Alkoholat	105
10.4.	Isomerisierung von <u>31a</u> und <u>33a</u> unter Solvolysebedingungen	110

10.5.	Synthese von 4,5-Benzotropon-Tosyl-hydrazon <u>46</u>	110
10.6.	Photolysen von <u>46</u> in Alkohol/Alkoholat	111
11.	Reaktionen und Synthesen zu 3.2.	113
11.1.	Synthese von 2,3-Benzotropon <u>51</u>	113
11.2.	Synthese von 9-Chlor-5H-benzocyclohepten <u>48a</u> und 5-Chlor-7H-benzocyclohepten <u>48b</u>	119
11.3.	Solvolysen von <u>48</u> in Alkohol/Alkoholat	121
11.4.	Synthese von 2,3-Benzotropon-Tosyl-hydrazon <u>53</u>	122
11.5.	Photolysen von <u>53</u> in Alkohol/Alkoholat	123
12.	Reaktionen und Synthesen zu 3.3.	124
12.1.	Synthese von 6-Chlor-5H-benzocyclohepten <u>58a</u> und 8-Chlor-5H-benzocyclohepten <u>58b</u>	124
12.2.	Solvolysen von <u>58</u>	129
12.3.	Versuch zur Synthese von Nitrosocarbamat <u>59</u>	134
12.4.	Hydrierversuche zu Solvolysen von <u>58</u> in Methanol	139
13.	Reaktionen und Synthesen zu 3.4.	140
13.1.	Synthese von 6-Chlor-5H-dibenzo[a,c]-cyclohepten <u>80</u>	140
13.2.	Solvolysen von <u>80</u> in Alkohol/Alkoholat	142
13.3.	Synthese von N-(Dibenzo[a,c]bicyclo[4.1.0]-hept-7-yl)-N-nitrosoharnstoff <u>82</u>	145
13.4.	Desaminierung von <u>82</u> in Methanol	148
14.	Synthese von Vergleichssubstanzen	149
15.	Reaktionen und Synthesen von 6.1.	165
15.1.	Herstellung von Diazoinden <u>98</u>	165
15.2.	Photolysen von Diazoinden <u>98</u>	167

16.	Reaktionen und Synthesen zu 6.2.	171
16.1.	Synthese von Phenalenon-Tosylhydrazon <u>104</u>	171
16.2.	Photolysen von <u>104</u> in Methanol/Methanolat	173
	Anhang	175
	Literaturverzeichnis und Anmerkungen	176

A. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

=====

Generiert man Carbene in Alkoholen, so entstehen in vielen Fällen Ether durch Reaktion des Carbens mit der Hydroxylgruppe ^{1,2a)}. Für die Etherbildung wurden drei prinzipiell verschiedene Mechanismen vorgeschlagen ³⁾:



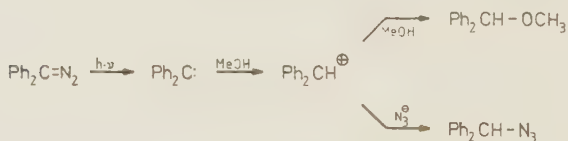
Weg (A) entspricht dem Angriff eines elektrophilen Carbens am Alkoholsauerstoff. Dabei tritt primär eine Ylid-Zwischenstufe auf, die in einem zweiten Schritt unter möglicher Lösungsmittelbeteiligung in den Ether übergeht.

Analog zur CH-Insertion ^{2b)} verläuft der Mechanismus (B) über eine direkte Einschiebung in die O-H-Bindung, ohne daß eine diskrete Zwischenstufe auftritt.

Im Gegensatz zum Weg (A), der von elektrophilen Carbenen bevorzugt werden sollte, zeigt Weg (C) eine Möglichkeit, die mit zunehmenden nucleophilen Eigenschaften des Carbens wahrscheinlicher wird: Durch Protonenübertragung vom Alkohol geht das Carben in ein Carbenium-Ion über, welches dann mit Alkohol oder Alkoholat zum Produkt abreagiert.

Einige Versuchsergebnisse lassen sich am besten erklären, wenn man für den Reaktionsverlauf den Weg (C) annimmt, also die Protonierung des Carbens zum Carbenium-Ion.

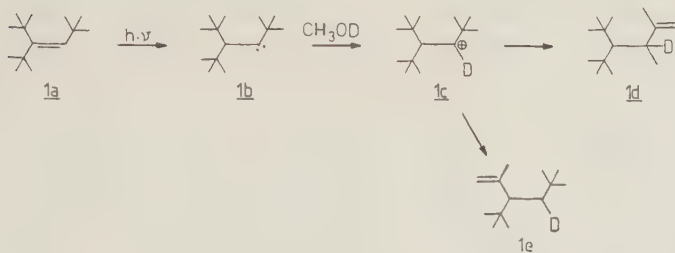
So fand Kirmse ⁴⁾ bei der Photolyse von Diphenyldiazomethan in einer methanolischen Lösung von Lithiumazid, daß Benzhydrylmethylether und Benzhydrylazid im gleichen Verhältnis gebildet wurden, wie bei der Solvolyse von Benzhydrylchlorid.



Da die Quantenausbeuten der Photolysen in Methanol und aprotischen Lösungsmitteln identisch waren, und die Photooxidation des Diphenyldiazomethan zwar von Methanol, nicht aber von aprotischen Nucleophilen (wie z.B. Aminen) unterdrückt wurde, schloß Kirmse auf ein Diphenylcarbenium-Ion als Zwischenstufe, das aus der Protonierung des Carbens gemäß Mechanismus (C) hervorgeht. Diese Ergebnisse sprechen für ein nucleophiles Verhalten des Diphenylcarbens ^{2a)}.

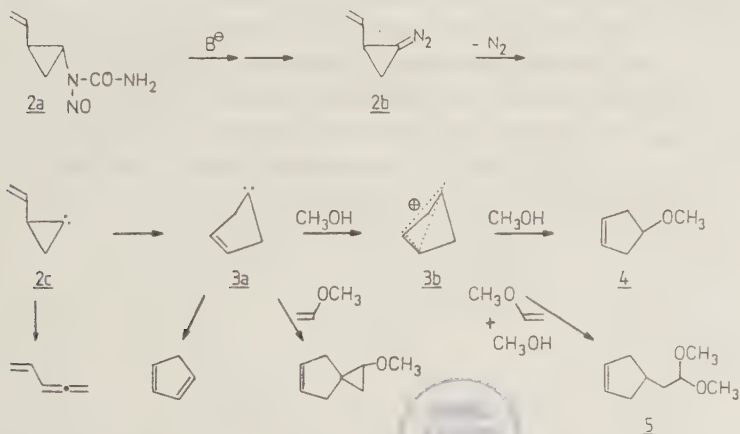
Auch bei anderen Typen von Carbenen wurden Anhaltspunkte für eine Protonierung gefunden:

So erhielt man bei der photolytischen Erzeugung des Alkylcarbens 1b in Deuteriomethanol neben den Carbenprodukten die Olefine 1d und 1e, die aus der Anlagerung eines Deuterons an das Carben 1b hervorgehen ⁵⁾.



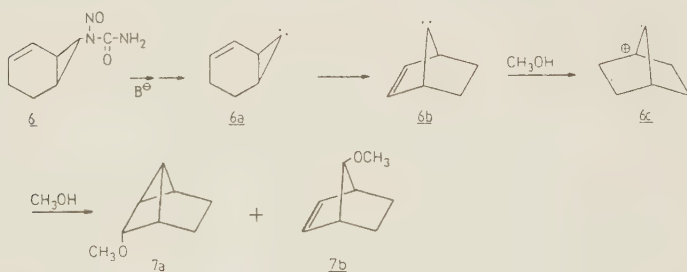
Verschiedene Beispiele sind bekannt, in denen die durch die Protonierung des Carbens erzeugte, kationische Zwischenstufe durch Delokalisierung stabilisiert wird.

So entsteht bei der Umsetzung des Nitrosoharnstoffs 2a in Methanol/Methanolat ^{6) 98)} zunächst das Carben 2c, das durch Skattebøl-Umlagerung ^{7a) 8) 143)} in 3-Cyclopentenyliden 3a übergehen kann.



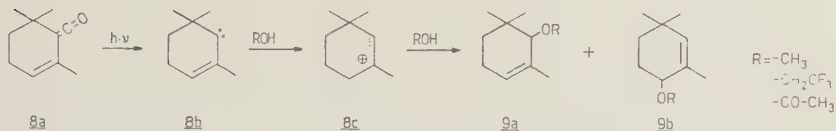
Diese Umlagerung führt zu 26% 4-Methoxycyclopenten 4. Setzt man dem Reaktionsgemisch Methyl-vinylether zu, so entsteht das Acetal 5. Daraus schloß man, daß Produkt 4 aus dem Bis-homoallyl-Kation 3b ⁹⁾ resultiert, das durch Protonierung von Carben 3a erzeugt wird.

Ähnliche Beobachtungen wie im monocyclischen System 3a waren schon in verschiedenen analogen Bicyclen gemacht worden ^{10) 11) 12)}.



Bei der alkalischen Spaltung von Nitrosoharnstoff 6 in Methanol erhält man die Ether 7a und 7b, deren Bildung durch Reaktion des nichtklassischen Homoallylkations 6c mit dem Alkohol erklärt wird ¹⁰⁾. 6c wird durch Protonierung des Carbens 6b erzeugt, wobei 6b seinerseits durch Skattebøl-Umlagerung ⁸⁾ aus 6a hervorgeht. Im 3-Cyclopentenyliden 3a und auch in den bicyclischen Analogen (z.B. 6b) kann das leere p-Orbital des Carben-Kohlenstoffs mit der π -Bindung überlappen, wodurch diese "foiled carbenes" ^{7a) 11)} nucleophile Eigenschaften ^{11) 14) 33)} annehmen und der Protonierung zugänglich sind.

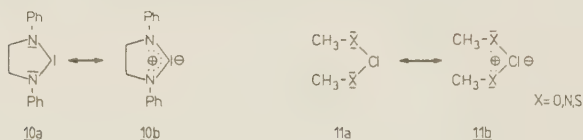
Carbeniumionen besitzen in der Regel eine größere Fähigkeit zur Delokalisierung als Carbene. Produkte, die aus dem Carben hervorgehen, können dadurch häufig von Produkten, die sich vom korrespondierenden Kation ableiten, unterschieden werden. So erhält man durch Photolyse des



sterisch gehinderten Ketens 8a das Vinylcarben 8b. In Alkoholen entstehen daraus die Ether 9a und 9b ^{16) 17)}. Die Bildung von 9b kann erklärt werden, wenn man eine Protonierung von 8b zum Allyl-Kation 8c annimmt.

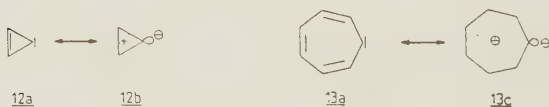
Die Protonierung eines Carbens sollte leichter ablaufen, wenn das resultierende Carbenium-Ion durch Delokalisierung stabilisiert ist. Bei den zuletzt gezeigten Beispielen entstehen Allyl- oder Homoallyl-Kationen. Zudem können durch Einbeziehung des Carben-p-Orbitals in ein π -System möglicherweise (wie im Falle der gezeigten "foiled carbenes") die nucleophilen Eigenschaften des Carbens erhöht werden, wodurch die Reaktion mit einer Säure, also einem Elektrophil, begünstigt wird. Wenn die Elektronenlücke des Carben-Kohlenstoffs ganz oder teilweise aufgefüllt wird, bestimmen die nichtbindenden Elektronen die Eigenschaften des Carbens ^{15) 18)}.

Dieser Effekt kann ebenfalls durch Donatorsubstituenten erreicht werden, wie in den Beispielen 10 und 11 ^{21) 22)}.



Die Chemie solcher Carbene zeigt häufig die verminderte Bereitschaft zur Addition an elektronenreiche Doppelbindungen, demgegenüber aber leichte Reaktion mit Elektrophilen.

Ein besonderer Fall liegt vor, wenn das p-Orbital des Carbens in ein konjugiertes, cyclisches π -System einbezogen ist. Die Überlappung zwischen dem leeren p-Orbital des Carbens und einem aromatischen System von $(4n+2)$ - π -Elektronen sollte den nucleophilen Charakter erhöhen, wie in den Beispielen 12 ²³⁾ und 13.

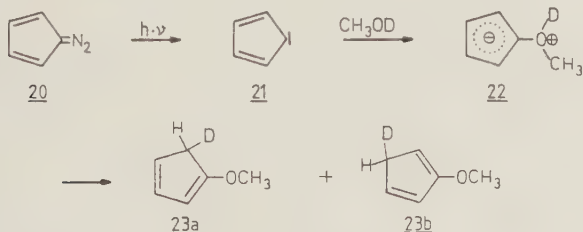


Befindet sich das Carben dagegen in einem $(4n)$ - π -Elektronen-System, so führt die entgegengesetzte Polarisierung zu einem aromatischen $(4n+2)$ -Elektronen-System.

Carbene wie Cyclopentadienyliden 21 sollten daher besonders elektrophil sein ^{19) 20) 24) 25)}.



Für 21 als elektrophiles Carben ist bei der Reaktion mit Alkoholen ein Mechanismus nach Weg (A) (Seite 1), also die Bildung einer Ylid-Zwischenstufe zu erwarten, was experimentell bestätigt werden konnte ²⁶⁾.



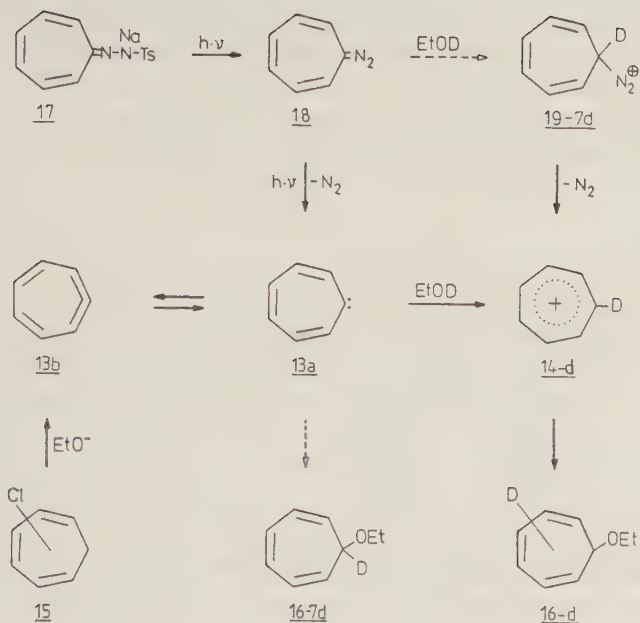
21 kann durch Photolyse von Diazocyclopentadien 20 erzeugt werden. Wird 21 in Methanol- d_1 umgesetzt, so entsteht zunächst durch den Angriff auf den Sauerstoff das Ylid 22, das zu den Vinylethern 23a und 23b reagiert. Das Carben verhält sich so, wie die Resonanzstruktur 21b es zum Ausdruck bringt. Diese Struktur entspricht formal einem p^2 -Singlett. Dennoch hat man für das Carben 21 einen Triplett-Grundzustand nachgewiesen ^{27) 28) 94)}. Das bei der Zersetzung der Diazoverbindung 20 zunächst entstehende p^2 -Singlett ist jedoch erheblich reaktiver

und recht elektrophil, und es bestimmt damit weitgehend die Chemie von 21 ^{27) 29) 30)}.

Für das oben bereits erwähnte Cycloheptatrienyliden 13 weisen die chemischen Eigenschaften (stereospezifische Addition an Doppelbindungen; Reaktion mit substituierten Styrolen) auf ein Singlett-Carben mit nucleophilem Charakter hin ³¹⁾⁻³⁵⁾, wie Struktur 13c es andeutet (Seite 6). Für Carben 13 ist daher bei der Reaktion mit Alkoholen ein Mechanismus nach Weg (C) (siehe Seite 1) zu erwarten, also die Protonierung des Carbens als geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Experimentelle Untersuchungen bestätigen diese Abschätzung ^{26) 36)}:

Cycloheptatrienyliden 13 kann durch Photolyse von Tropon-Tosylhydrazon-Natriumsalz 17 erzeugt werden ^{33) 34) 37) 38) 145)}. Wird 17 in Ethanol-d₁ bestrahlt, so erhält man 7-Ethoxycycloheptatrien 16-d, wobei das Deuterium statistisch auf alle Ringpositionen verteilt ist. Dabei läßt sich nicht entscheiden, ob Diazocycloheptatrien 18 über das Diazonium-Ion 19-7d oder über das Carben 13a in das Tropyliumion 14-d übergeht. Ein anderer Weg ^{39) 40)} zu 13a ist die basische Eliminierung von Chlorwasserstoff aus Chlorcycloheptatrien 15 ^{a)}.

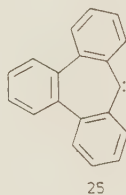
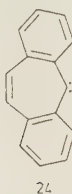
a) Da die Reaktivität gegenüber substituierten Styrolen gleich ist, sollten 17 und 15 die gleiche Zwischenstufe ergeben (vgl. Lit 31) 39) 40)).



Setzt man 15 ^{b)} in 3m Ethanolat/Ethanol um, so erhält man ebenfalls 16d mit statistischer Deuterium-Verteilung. Eine protonierbare Vorstufe existiert in diesem Fall nicht, und damit führt der einzige Weg zu 16 über die Protonierung von 13a zum Tropylium-Ion 14.

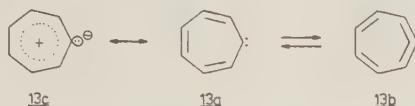
^{b)} Gemisch der 1- , 2- und 3-Chlor-Isomeren

Das Verhalten des Cycloheptatrienylidens wird durch Benzoanellierung erheblich geändert. Wie sowohl Reaktionen als auch ESR-Messungen der Dibenzo- und Tribenzoanellierten Analogen zeigen, besitzen 24 und 25 einen Triplett-Grundzustand und können nicht mehr als nucleophil eingestuft werden ^{41) 42)} (vgl. auch Lit. 100).



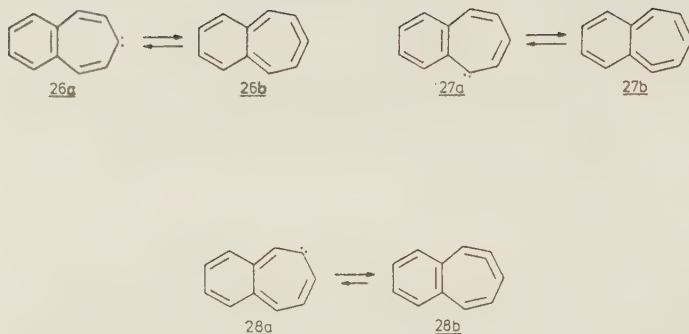
Da mit zunehmender Benzoanellierung der Gewinn an Resonanzenergie durch die aromatische π -Elektronen-Delokalisierung (wie in 13c) abnimmt, überwiegen die Nachteile der polarisierten Struktur, wie z.B. die notwendige Ladungs-Trennung, und das Triplett wird energetisch günstiger. Gleichzeitig werden die nucleophilen Eigenschaften des Carbens herabgesetzt. Durch Benzoanellierung kann also möglicherweise das Reaktionsverhalten der Cycloheptatrienylidene gegenüber Elektrophilen geändert werden. Damit können auch die oben diskutierten Reaktionen mit Alkoholen in anderer Weise verlaufen.

Ein noch nicht eindeutig geklärtes Problem ist die Rolle des Cycloheptatetraens 13b in der Chemie des Cycloheptatrienylidens. Viele Reaktionen stehen im Einklang



mit einer Carbenstruktur 13a (beziehungsweise der polarisierten Form 13c), andererseits lassen einige Untersuchungen auf das isomere Allen 13b als reagierende Spezies schließen ^{26) 38) 43) 44)}. Berechnungen sprechen mehrheitlich für die Cycloheptatetraen-Struktur 13b als das stabilere Isomere ^{45) 46) 47) 48)}. Allerdings berücksichtigen solche Berechnungen nicht, daß die polarisierte Struktur 13c, die ein recht hohes Dipolmoment besitzt ^{25) 45)} in polaren Lösungsmitteln solvatisiert und damit stabilisiert werden kann.

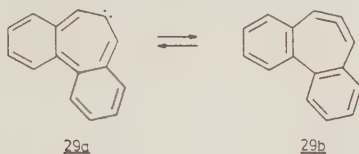
Eine Beeinflussung der relativen Stabilität von Cycloheptatrienyliden/Cycloheptatetraen-Strukturen kann durch Benzoanellierung erfolgen.



In den Allenstrukturen 26b und 27b wird das π -System des Aromaten gestört. Das sollte die Carbenstrukturen begünstigen. Eine solche Störung des aromatischen Systems tritt dagegen bei 28 in der Carbenstruktur 28a auf. Die relative Stabilität der Allenstruktur 28b sollte also erheblich größer sein als bei 26 und 27. Diese Abschätzung stimmt mit MO-Berechnungen überein ^{45) 48)} und auch die Reaktionen von 28 sind typisch für ein Allen ⁴⁹⁾.

Die Zwischenstufen 26 und 27 sollten sich in ihrem chemischen Verhalten nicht gravierend unterscheiden. Trotz des oben beschriebenen Effekts sind in beiden Fällen die Allenstrukturen als stabiler gegenüber den Carbenstrukturen berechnet worden ⁴⁸⁾, wobei die Energiedifferenz etwa gleich ist, jedoch weitaus geringer als z.B. die Differenz zwischen 13a und 13b. Ältere Berechnungen bevorzugen für 27 sogar die Carbenform 27a ⁴⁵⁾.

Wie drastisch sich die Benzoanellierung auf die Stabilität der isomeren Strukturen auswirken kann, zeigt das Beispiel 29.



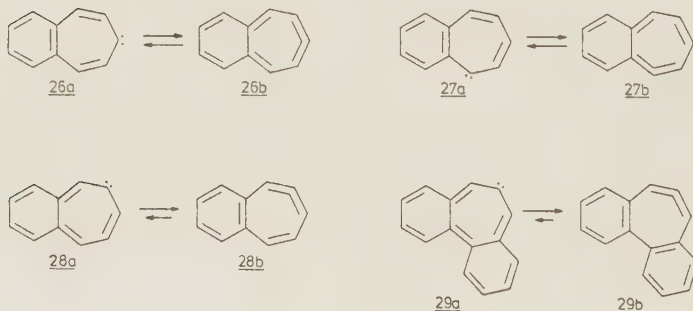
Die zweifache Störung der aromatischen Systeme in 29a bewirkt, daß das Allen 29b um circa 98 kcal/mol stabiler ist als 29a ⁴⁵⁾ (zum Vergleich - 13a/13b : 14 kcal/mol; 28a/28b : 46 kcal/mol). Der jeweilige Energieunterschied zwischen Allen- und Carbenstruktur in 26 - 29 sollte das Reaktionsverhalten erheblich beeinflussen.

2. Aufgabenstellung

=====

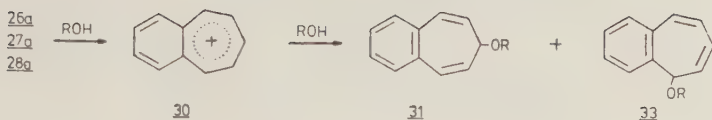
Die Reaktionen verschiedener cyclisch konjugierter Carbene mit Alkoholen sollte untersucht werden, um Aufschluß über den jeweiligen Reaktionsmechanismus zu erhalten.

Dazu sollten die benzoanellierte Cycloheptatrienylidene 26a - 29a, die auch in Form der entsprechenden Allene 26b - 29b vorliegen können, in Alkohol erzeugt und die



Struktur der resultierenden Ether festgestellt werden. Für die Carbene 26a - 29a sind zwei Reaktionswege denkbar:

- die direkte Einschlebung in die OH-Bindung, die zu den strukturgleichen Allyl-Ethern führt, oder aber
- die Protonierung zum Benzotropylium-Kation 30, das mit ROH zu einem Gemisch der Ether 31 und 33 führen müßte (Analoges gilt für 29a):

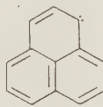


Zudem sollte durch Vergleich der verschiedenen Systeme auf die Beteiligung der isomeren Allenstrukturen 26b - 29b an der Produktbildung geschlossen werden. In der Zwischenstufe 28 erfährt die Allenstruktur 28b eine erheblich größere Stabilisierung gegenüber der Carbenstruktur 28a als in 26 und 27. Die resultierenden Produkte sollten also stärker vom Allen 28b bestimmt sein und dessen Reaktionsverhalten widerspiegeln. Noch deutlicher kann dieser Effekt im Dibenzocycloheptatrienyliden 29a hervortreten.

Die Einbeziehung des leeren Carben-p-Orbitals in das cyclisch-konjugierte $(4n+2)$ - π -System würde bei den Carbenen 26a-29a zu einem σ^2 -Singlett und damit wahrscheinlich zu einem nucleophilen Carben führen. Die Einbeziehung der freien Carben-Elektronen in ein cyclisch-konjugiertes $4n$ - π -System sollte dagegen zu einem elektrophilen Carben führen. Als Beispiele für solche Systeme sollten die Carbene 99 und 102 in Alkohol erzeugt und deren Reaktionswege bei der Etherbildung untersucht werden.



99



102

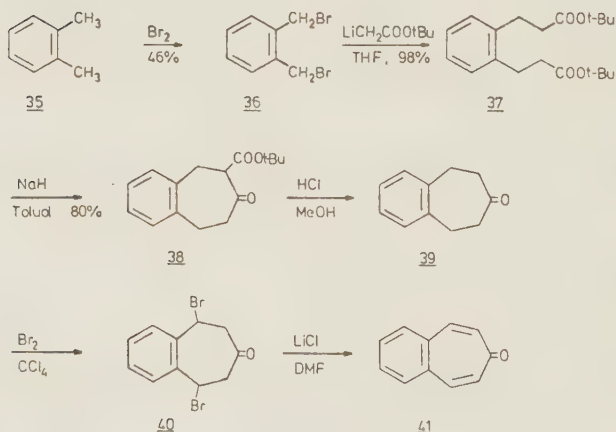
3. Reaktionen und Ergebnisse =====

3.1. 4,5-Benzocycloheptatrienyliden 26a

3.1.1. Synthese von 7-Chlor-5H-benzocyclohepten 43

3.1.1.1. 4,5-Benzotropon 41

Die Synthese von 41 erfolgte gemäß der aufgeführten Reaktionssequenz:

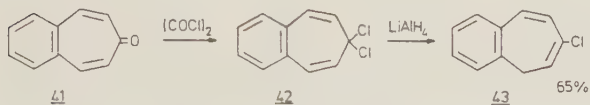


Käufliches o-Xylol 35 wurde mit Brom in das Dibromid 36 überführt ⁵⁰⁾. Die zweifache Substitution mit Lithioessigsäure-t-butylester lieferte den Diester 37 in sehr guten Ausbeuten ⁵¹⁾. 37 wurde durch Dieckmann-Kondensation ^{52a) 74)} in 38 überführt und letzteres durch

Erwärmen mit methanolischer Salzsäure zu 4,5-Benzocycloheptanon 39 decarboxyliert. Bromierung von 39 in den Benzylpositionen ergab 40, das in einer Eliminierungsreaktion mit Lithiumchlorid/Dimethylformamid 4,5-Benzotropen 41 lieferte ⁵¹⁾ (67% bezogen auf 39).

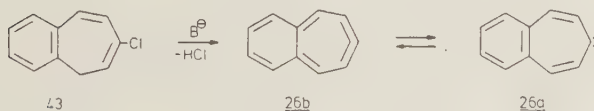
3.1.1.2. 7-Chlor-5H-benzocyclohepten 43

Die Behandlung von 4,5-Benzotropen 41 mit Oxalylchlorid ergibt das hydrolyseempfindliche Dichlorid 42, das sich mit Lithiumaluminiumhydrid leicht zu 43 reduzieren läßt ⁵⁴⁾:



3.1.2. Solvolysen von 7-Chlor-5H-benzocyclohepten 43

Entsprechend den Reaktionen anderer Chlorcycloheptatriene ³¹⁾⁴⁰⁾⁴³⁾⁴⁹⁾ sollte sich 4,5-Benzocycloheptatrienyliden 26a durch Eliminierung von HCl aus 43 mit starken



Basen erzeugen lassen. Das zunächst entstehende Allen 26b ⁴³⁾⁴⁹⁾ steht im Gleichgewicht mit der isomeren Carbenform 26a. Da die Reaktion von 26a mit Alkoholen getestet werden sollte, lag es nahe, das Carben in Alkohol unter Verwendung des korrespondierenden Alkoholats als Base zu generieren. Wegen des günstigen Reaktionsverlaufs beim Chlorcycloheptatrien 15 ³⁶⁾ wurden die Solvolysen in Ethanolat- und Methanolat-Lösungen durchgeführt.

3.1.2.1. Solvolyse von 43 in Ethanol/Ethanolat

7-Chlor-5H-benzocyclohepten 43 wurde in einer 3,7 molaren Ethanolat-Lösung in Ethanol auf 80° C erwärmt. Die Reaktion wurde nach vier Tagen beendet. Das Ausgangsmaterial war nach dieser Zeit vollständig umgesetzt. In etwa 63% Ausbeute konnte man ein Produktgemisch isolieren, das überwiegend aus drei isomeren Ethylethern bestand.

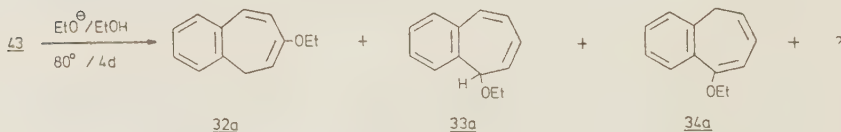
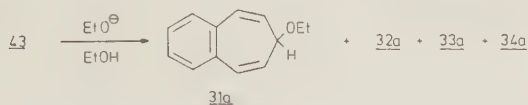


Tabelle I (Zusammensetzung in %):

	<u>32a</u>	<u>33a</u>	<u>34a</u>	sonstige
<u>43</u> $\xrightarrow[80^\circ / 4\text{d}]{\text{EtO}^- / \text{EtOH}}$	19	29	42	10

Die Produkte wurden gaschromatographisch getrennt und spektroskopisch identifiziert. Neben den Ethern 32a, 33a und 34a traten noch mehrere Produkte mit einem Anteil von insgesamt 10% auf, die nicht identifiziert wurden.

Da bei den genannten Reaktionsbedingungen nicht entschieden werden konnte, ob alle Produkte als Primärprodukte anzusehen waren, wurde 43 unter etwas milderen Bedingungen umgesetzt und der Reaktionsverlauf zeitlich verfolgt (GC). Die Basenkonzentration betrug in diesem Ansatz 2,5 mol/l bei einer Reaktionstemperatur von 60° C. Neben den schon oben aufgeführten Produkten 32a - 34a wurde eine weitere Substanz, und zwar der Allylether 31a, identifiziert.

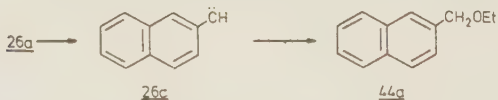


Nicht identifizierte Nebenprodukte wurden unter diesen Bedingungen erst bei längeren Reaktionszeiten ($t > 130$ h) beobachtet.

Tabelle II: Solvolyse von 43 in 2,5 m Ethanolat/Ethanol
(60° C) (Zusammensetzung in %)

Reaktionszeit/h	<u>43</u>	<u>31a</u>	<u>32a</u>	<u>33a</u>	<u>34a</u>	Verhältnis (<u>31a</u> + <u>32a</u>):(<u>33a</u> + <u>34a</u>)	
14	75,3	12,8	-	11,9	-	52	48
20	65,9	15,5	2,1	16,5	-	52	48
38	45,3	20,1	7,9	26,6	-	51	49
64	23,3	20,9	18,2	37,3	0,3	51	49
96	15,1	10,5	28,7	45,1	0,6	46	54
130	3,0	7,6	37,8	49,8	1,6	47	53

Eine häufig beobachtete Reaktion des 4,5-Benzocycloheptatrienylidens 26a ist die Carben-Carben-Umlagerung zum 2-Naphthylcarben 26c ⁵⁵⁾⁻⁶⁰⁾.



Aus 26c und Ethanol sollte der Ether 44a hervorgehen. Dieses Produkt konnte auch bei längeren Reaktionszeiten nicht in relevanten Mengen nachgewiesen werden.

Wie Tabelle II zeigt, entstehen bei der Reaktion zunächst die Allylether 31a und 33a, während erst bei längeren Reaktionszeiten die Vinylether 32a und 34a auftreten. Es wurde daher überprüft, ob 32a und 34a als Sekundärprodukte durch Isomerisierung von 31a und 33a gebildet werden. Dazu wurde ein Gemisch von 31a und 33a, das nur wenig der isomeren Vinylether enthielt, den

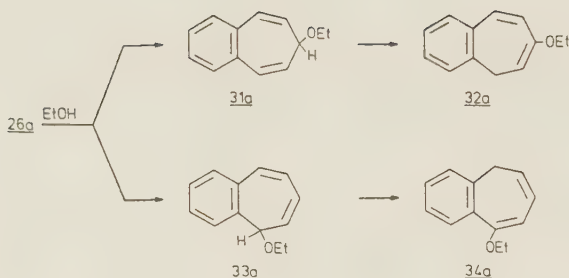
Solvolysebedingungen ausgesetzt. Tabelle III zeigt deutlich, daß 31a und 33a unter den Bedingungen der Solvolyse zu 32a bzw. 34a isomerisieren. Dabei wird 31a erheblich schneller zu 32a umgesetzt als 33a zu 34a. Zudem ist der Tabelle III zu entnehmen, daß die Mengen an (31a+32a) und

Tabelle III: Umsetzung von 31a und 33a unter Solvolysebedingungen (Zusammensetzung in %)

Reaktionszeit/h	<u>31a</u>	<u>32a</u>	<u>33a</u>	<u>34a</u>	sonstige
0	51,2	3,8	37,5	0,4	7,1
14	0,7	55,0	30,9	3,7	9,7
20	-	54,6	28,9	4,8	11,7

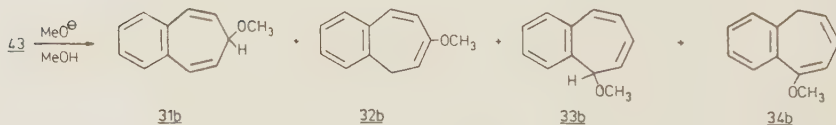
(33a+34a) abnehmen zugunsten sonstiger Produkte. Die Ether werden also weiter verändert, wobei 33a/34a schneller umgesetzt werden als 31a/32a.

Berücksichtigt man das Ergebnis des Isomerisierungsversuchs, so ergibt sich für die Solvolyse (Tabelle II) folgender Aspekt: die Reaktion des Carbens 26a mit Ethanol führt primär zu den Allylethern 31a und 33a, die dann mit unterschiedlicher Geschwindigkeit zu den thermodynamisch stabileren Vinylthern 32a und 34a isomerisieren:



Beim Vergleich der Ausbeuten der Allylether 31a und 33a ist also jeweils das entsprechende Sekundärprodukt mit einzubeziehen. In Tabelle II ist daher das Verhältnis von (31a+32a) zu (33a+34a) aufgeführt. Die Werte zeigen, daß die Primärprodukte 31a und 33a bei der Reaktion von 26a mit Ethanol in etwa gleichen Mengen gebildet werden. Erst bei längeren Solvolysezeiten wird das Verhältnis leicht geändert. 61)

3.1.2.2. Solvolyse von 43 in Methanol/Methanolat



Die Umsetzung von 43 in 3,5 molarem Methanolat in Methanol bei 60° C führte analog den Solvolysen in Ethanol zu den Ethern 31b - 34b.

Bei fast vollständigem Umsatz (98%) nach fünf Tagen erhielt man folgende Zusammensetzung:

Tabelle IV: Solvolyse von 43 in 3,5 m MeO⁻/MeOH (60° C)
(Zusammensetzung in %)

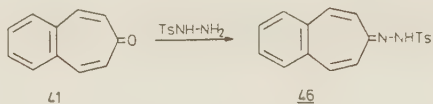
	<u>31b</u>	<u>32b</u>	<u>33b</u>	<u>34b</u>	sonstige	Verhältnis (<u>31b</u> + <u>32b</u>):(<u>33b</u> + <u>34b</u>)	
<u>43</u> $\xrightarrow[\text{MeOH 5d}]{\text{MeO}^-}$	0,7	48,8	40,6	5,6	4,3	52	48

Aus Proben mit kürzeren Reaktionszeiten ging hervor, daß genau wie in 3.1.2.1. zunächst nur die Allylether 31b und 33b gebildet wurden, die dann zu den Vinylethern 32b/34b isomerisieren (eine quantitative Auswertung war bei diesen Proben nicht möglich ⁶¹). Wie Tabelle IV zeigt, werden die Ether 31b und 33b bei der Reaktion von 26a mit Methanol in etwa gleichen Mengen gebildet. Das Verhältnis entspricht dem der Solvolysen in Ethanol (3.1.2.1.).

3.1.3. Synthese von 4,5-Benzotropon-Tosylhydrazon 46

Die Synthese von 4,5-Benzotropön 41 wurde bereits in 3.1.1.1. beschrieben.

Die säurekatalysierte Umsetzung von 41 mit Tosylhydrazid ^{c)} ergibt das Tosylhydrazon 46 in 37% Ausbeute.



3.1.4. Photolysen von 4,5-Benzotropon-Tosylhydrazon 46

Die Photolysen von 46 wurden in einer Rayonet-Apparatur mit Wellenlängen $\lambda \geq 355$ nm vorgenommen, um eine mögliche Isomerisierung der Produkte zu vermeiden ⁶²⁾³⁶⁾. Die Versuchsbedingungen sind in 9.4.1. aufgeführt.

3.1.4.1. Photolyse von 46 in Ethanol / Ethanolat

Eine Lösung von 46 in absolutem Ethanol (13,6 mmol/l) wurde mit Ethanolat Lösung versetzt (dreifacher Basenüberschuß). Die so hergestellte Lösung von 46a wurde bis zur vollständigen Umsetzung bestrahlt. Man erhielt ein Produktgemisch (ca. 70% nach Aufarbeitung), das überwiegend aus den Ethern 31a - 33a bestand.

c) Die Abkürzung "Tosyl-" wird hier und im Folgenden anstelle von "p-Toluolsulfonyl-" benutzt.

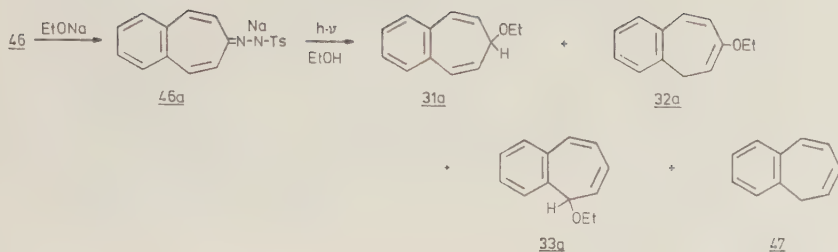


Tabelle V: Photolyse von 46a in EtOH

	<u>31a</u>	<u>32a</u>	<u>33a</u>	<u>47</u>	sonstige	Verhältnis (<u>31a</u> + <u>32a</u>): <u>33a</u>	
<u>46a</u> $\xrightarrow[h\nu]{\text{EtOH}}$	53,0	0,5	39,6	1,1	5,8	57	43

Auch hier werden als Primärprodukte die Allylether 31a und 33a gebildet. Ob die geringen Mengen an 32a durch Isomerisierung von 31a unter den Reaktionsbedingungen entstehen, wurde nicht nachgeprüft, ist aber sehr wahrscheinlich. Die Tabelle V zeigt, daß die Anteile der Ether 31a und 33a noch vergleichbar sind, jedoch zeigt sich ein leichter Überschuß an Produkt 31a.

3.1.4.2. Photolyse von 46 in MeO^-/MeOH

In gleicher Weise wie in 3.1.4.1. wurden die Bestrahlungen in Methanol vorgenommen: Eine Lösung von 46 in Methanol (13 mmol/l) wurde mit Methanolat-Lösung versetzt (etwa dreifacher Basenüberschuß) und bis zur vollständigen Umsetzung bestrahlt. Man erhielt die Ether 31b und 33b als Hauptprodukte (Tabelle VI).

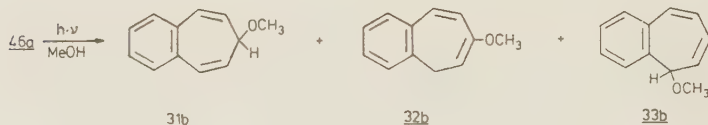


Tabelle VI: Photolyse von 46a in Methanol
(Zusammensetzung in %)

	<u>31b</u>	<u>32b</u>	<u>33b</u>	sonstige	Verhältnis (<u>31b</u> + <u>32b</u>) : <u>33b</u>
<u>46a</u> $\xrightarrow[\text{MeOH}]{h \cdot \nu}$	48,3	0,9	46,5	4,3	51 : 49

Das Verhältnis der Allylether 31b und 33b in Tabelle VI ist nahezu identisch mit dem der Solvolyse von 43 in Methanol (vgl. Tabelle IV).

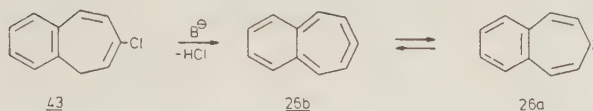
3.1.5. Diskussion zu 3.1.

4,5-Benzocycloheptatrienyliden 26a kann durch Photolyse oder Thermolyse des Natriumsalzes von 4,5-Benzotropon-tosylhydrazon 46a erzeugt werden ^{55) 58) 57) 63)}.

Da das Carben jedoch in einem protischen Medium erzeugt werden soll, ist diese Methode fragwürdig:

die Diazovorstufe kann in diesem Fall protoniert werden und nach Abspaltung von Stickstoff ein Carbenium-Ion liefern ^{64) 65)}.

Eine weitere Methode zur Erzeugung von Cycloheptatrienylidenen ist die Basen-induzierte Eliminierung von



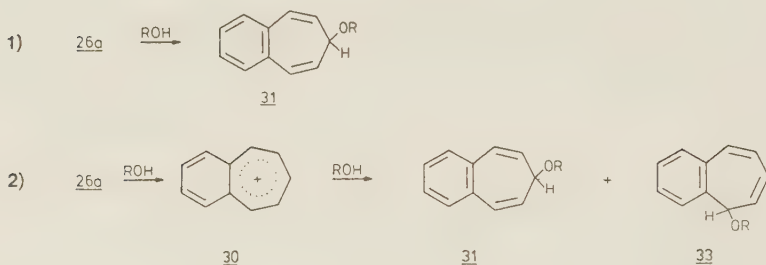
Chlorwasserstoff aus Chlorcycloheptatrienen ^{31) 39) 40) 49)}, bei der man eine vinyloge β -Eliminierung als ersten Reaktionsschritt annimmt ⁴³⁾.

Auf den vorliegenden Fall übertragen heißt das: aus Chlorbenzocyclohepten 43 kann mit starken Basen Chlorwasserstoff eliminiert werden, wodurch zunächst das cyclische Allen 26b entsteht. Dies kann zum reaktiveren Carben 26a isomerisieren. Der entscheidende Vorteil dieser Methode zur Erzeugung von 26a ist, daß keine protonierbare Vorstufe auftritt.

(Eine Protonierung des Benzocycloheptatetraens 26b kann durch die in Abschnitt 3.3. und 3.4. beschriebenen Versuche ausgeschlossen werden.)

Die Generierung von 26a aus 43 in Ethanol und Methanol zeigte, daß Ether durch Reaktion des Carbens mit dem Alkohol entstehen.

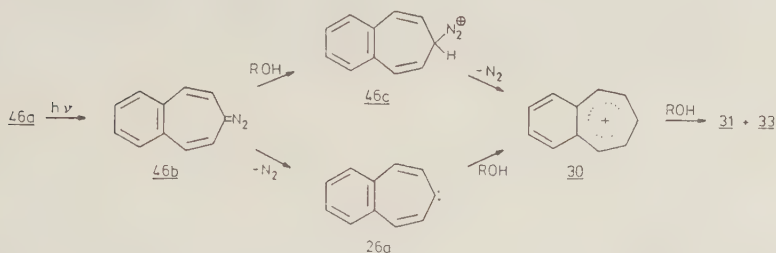
Eine Unterscheidung der Wege, die zu den Ethern führen, sollte auf folgende Art möglich sein:



Während eine Einschlebung des Carbens in die O-H-Bindung nach Gleichung (1) nur zu einem Produkt, dem Allyl ether 31 führen sollte, ergibt die Protonierung von 26a zunächst das Benzotropylium-Kation 30. Die Reaktion von 30 mit Alkoholen sollte ähnliche Mengen der Ether 31 und 33 liefern.

Eine Möglichkeit, die Verteilung der aus 30 mit ROH hervorgehenden Produkte zu überprüfen, bietet die Photolyse von 46a in Alkoholen.

Hierbei kann jedoch nicht unterschieden werden, ob 7-Diazo-7H-benzocyclohepten 46b über das Diazoniumion 46c

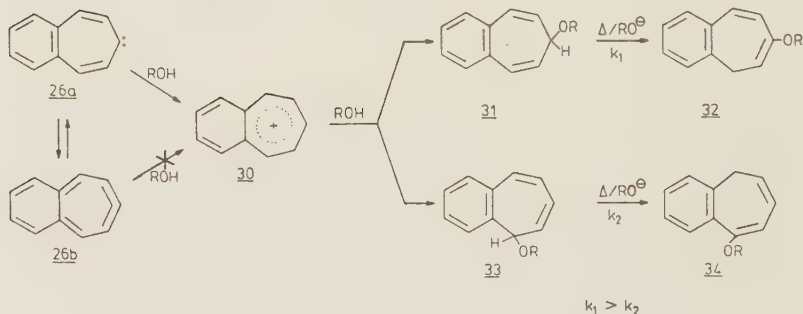


(Protonierung der Diazoverbindung ⁶⁴⁾⁶⁵⁾) oder über das Carben 26a ⁶⁶⁾ in das Benzotropylium-Ion 30 übergeht.

Die Verteilung der Produkte bei den Photolysen von 46a ist in den Tabellen V und VI (Seite 25/26) wiedergegeben. Erwartungsgemäß (vgl. Fußnote zu 5.3.) reagiert das Benzotropyliumkation 30 mit Alkoholen zu vergleichbaren Mengen der Ether 31 und 33. Bei der Belichtung in Ethanol läßt sich ein leichter Überschuß an 31a feststellen.

Neben den Allylethern 31 und 33 treten bei den Photolysen geringe Mengen des zu 31 isomeren 32 auf. Wie in 3.1.2. gezeigt wurde, kann 32 als Sekundärprodukt aufgefaßt werden. 31 isomerisiert sehr leicht (vgl. Tabelle III), möglicherweise sogar schon unter den Bedingungen der Photolyse, zu 32. Eine Beteiligung der Allenstruktur 26b an der Bildung von 32 kann hier jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden (siehe Abschnitt 4.).

Berücksichtigt man die erwähnte Isomerisierung von 31 und 33, so läßt sich festhalten, daß bei den Solvolysen von 43 in ROH die Primärprodukte 31 und 33 in Verhältnissen gebildet werden, die mit denen der Photolysen etwa übereinstimmen. Das legt den Schluß nahe, daß Photolyse und Solvolyse über eine gemeinsame Zwischenstufe verlaufen, und zwar über das Kation 30.



Die Reaktion von 4,5-Benzocycloheptatrienyliden 26a mit Alkoholen verläuft demzufolge über die Protonierung des Carbens zum Benzotropylium-Kation 30. 30 bildet mit ROH die Ether 31 und 33 in ähnlichen Mengen, die unter den Reaktionsbedingungen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in die Isomeren 32 und 34 übergehen. 4,5-Benzocycloheptatrienyliden 26a zeigt also bei der Reaktion mit Alkoholen nucleophilen Charakter.

Eine Beteiligung der Cycloheptatetraenstruktur 26b an der Bildung von 30 ist prinzipiell denkbar: Allene werden je nach Substitutionsmuster zu Allyl- oder Vinyl-Kationen protoniert ⁶⁷⁾. Eine Protonierung zum Allyl-Kation würde bei 26b zum Kation 30 führen. Wie jedoch in dieser Arbeit gezeigt wird (vgl. Abschnitt 3.3. und 4.), werden Cycloheptatetraene mit Alkoholen zu Vinyl-ethern umgesetzt.

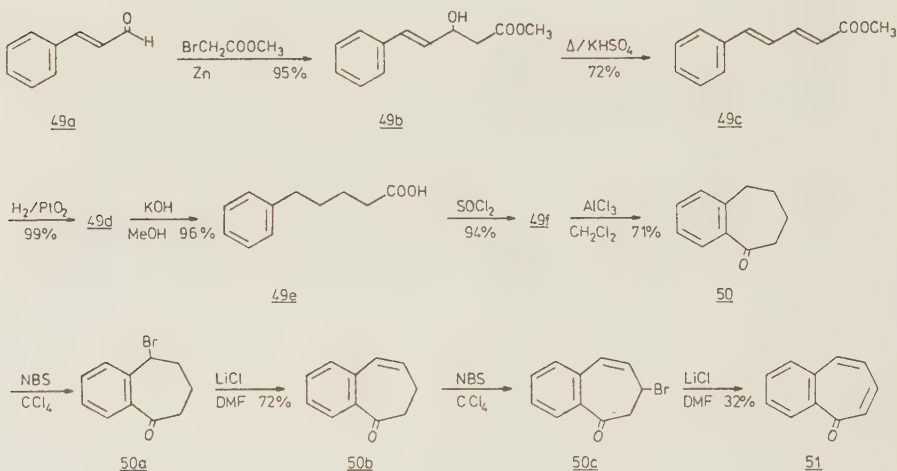
Ein zweiter denkbarer Weg zu 30 ist die Abspaltung von Chlorid aus 7-Chlor-7H-benzocyclohepten, das durch Isomerisierung von 43 entstehen könnte. Dieser Weg ist aus zwei Gründen unwahrscheinlich: einerseits konnte die analoge Reaktion für Chlorcycloheptatrien 15 bereits ausgeschlossen werden ³⁶⁾, andererseits zeigt die Isomerisierung von 31, daß 7H-Benzocycloheptene unter den Reaktionsbedingungen zu 5H-Benzocycloheptenen umlagern und nicht umgekehrt. Der einzig vorstellbare Weg zu 30 ist daher die Protonierung des Carbens 26a.

3.2. 2,3-Benzocycloheptatrienyliden 27a

3.2.1. Synthese von 9-Chlor-5H-benzocyclohepten 48a und 5-Chlor-7H-benzocyclohepten 48b

3.2.1.1. 2,3-Benzotropon 51

Der Syntheseweg zu 51 ist im Schema dargestellt:



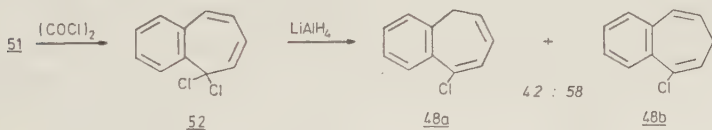
Zum Aufbau des Grundgerüsts wurde zunächst Benzosuberone 50 hergestellt. Dazu wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift ⁶⁸⁾ in einer Reformatsky-Reaktion ⁶⁹⁾ Zimtaldehyd 49a mit Zink und Bromessigsäuremethylester umgesetzt. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute auf 95% gesteigert werden (Lit. ⁶⁸⁾: 55 %). Der Alkohol 49b wurde durch Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfat auf 120-150° C zum Dien 49c dehydriert ⁷⁰⁾.

Katalytische Hydrierung (quantitativ) der Doppelbindungen und anschließende Esterspaltung mit Kaliumhydroxid in Methanol ergab 5-Phenylvaleriansäure 49e. Erhitzen von 49e mit einem Überschuß an Thionylchlorid lieferte in hohen Ausbeuten das Säurechlorid 49f ^{71a)}. 50 ist durch intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung von 49f mittels Aluminiumtrichlorid zugänglich ⁷¹⁾⁷³⁾.

Die Bromierung mit N-Bromsuccinimid ist ein Weg zu Benzyl- oder Allylbromiden ^{52b)74)}. Auf diese Weise wurde zunächst das Bromid 50a hergestellt, das durch Eliminierung von HBr mit Lithiumchlorid/Dimethylformamid Benzo-suberenon 50b ergab. Eine Wiederholung der NBS-Bromierung mit anschließender Eliminierung lieferte 2,3 Benzo-tropon 51 ⁷⁵⁾.

3.2.1.2. 9-Chlor-5H-benzocyclohepten 48a / 5-Chlor-7H-benzocyclohepten 48b

Analog zur Herstellung von 43 wurde zunächst Benzotropen 51 mit Oxalylchlorid in das Dichlorid 52 überführt. Die

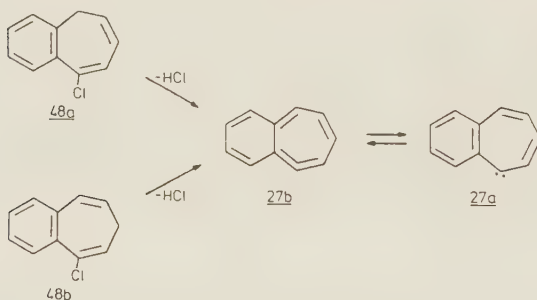


anschließende Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu einem Gemisch der Isomeren 48a und 48b im Molverhältnis 42 : 58.

Wenn im Folgenden Reaktionen von 48 angeführt werden, so ist mit "48" das bei der Synthese erhaltene Gemisch von 48a und 48b gemeint.

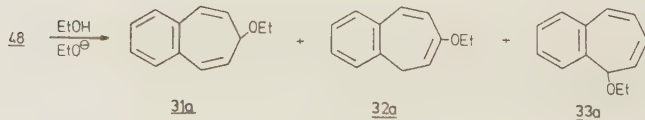
3.2.2. Solvolysen von 48

Die Eliminierung von HCl aus 48 mit starken Basen sollte im ersten Schritt zum Allen 27b führen. Das Allen steht im Gleichgewicht mit dem Carben 27a.



Die Lage des Gleichgewichts ist jedoch fraglich. Während ältere Berechnungen ⁴⁵⁾ die Carbenform 27a favorisieren, ist nach neueren Berechnungen ⁴⁰⁾ die Allenstruktur 27b stabiler. Dennoch sollte das Carben 27a im Gleichgewicht vorliegen und, da es reaktiver ist als das Allen, auch erheblichen Anteil an der Produktbildung haben. Diese Annahme bestätigte sich in den nachfolgend beschriebenen Versuchen.

3.2.2.1. Solvolyse von 48 in Ethanol/Ethanolat



Das Isomerengemisch 48 wurde in einer 2,5-molaren Ethanolat-Lösung in Ethanol bei 60° C solvolysiert. Als Produkte waren nach dieser Zeit ausschließlich die Ether 31a, 32a und 33a gebildet worden. Tabelle VII zeigt die genaue Zusammensetzung (in Prozenten):

Tabelle VII: Solvolyse von 48 in EtO^-/EtOH

<u>48</u>	$\frac{\text{EtO}^-}{\text{EtOH}} \rightarrow$	<u>48a</u>	<u>48b</u>	<u>31a</u>	<u>32a</u>	<u>33a</u>	<u>34a</u>	sonstige	Verhältnis (<u>31a</u> + <u>32a</u>): <u>33a</u>
17 h		39,7	1,4	18,6	9,1	31,2	-	-	47 : 53
24 h		33,1	0,8	17,9	16,1	32,1	-	-	51 : 49

Längere Solvolysezeiten führten wiederum zu verstärkter Isomerisierung von 31 und 33. Das Verhältnis (31a+32a):(33a:34a) änderte sich dabei jedoch nicht gravierend. Die Solvolyse von 48 in Ethanol zeigt, daß als Primärprodukte die Ether 31a und 33a entstehen, wobei 31a wiederum recht schnell zum thermodynamisch stabileren 32a umlagert. Die Ether 31a und 33a werden in vergleichbaren Mengen gebildet. Die Abweichungen der Verhältnis-Werte in Tabelle VII sind auf analytische Schwierigkeiten zurückzuführen⁶¹⁾. Die prinzipielle Aussage dieser Werte wird dadurch jedoch nicht beeinträchtigt.

3.2.2.2. Solvolyse von 48 in MeO^-/MeOH

48 wurde in 3,5-molarer Methanolat-Lösung bei 60°C umgesetzt. Nach 22 Stunden wurde gaschromatographisch folgende

Zusammensetzung ermittelt:

Tabelle VIII: Solvolyse von 48 in MeO^-/MeOH

<u>48</u>	$\frac{\text{MeO}^-}{\text{MeOH}}$	<u>48a</u>	<u>48b</u>	<u>31b</u>	<u>32b</u>	<u>33b</u>	<u>34b</u>	sonstige	Verhältnis (<u>31b</u> : <u>32b</u>): <u>33b</u>
22 h		44,0	1,0	19,6	3,0	31,1	-	1,3	42 : 58

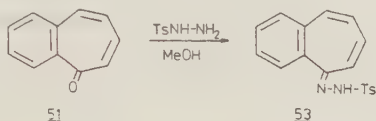
Das Produkt 33b wird bei dieser Solvolyse in leichtem Überschuß gebildet, während 31b (unter Berücksichtigung der Isomerisierung von 31b zu 32b) in noch vergleichbaren Mengen entsteht.

Eine Einschleibungsreaktion des Carbens 27a sollte ausschließlich zum Allylether 33b führen. Bei der Solvolyse von 48 in Methanol (wie auch schon in Ethanol) findet man jedoch zusätzlich den Allylether 31b. Die Reaktion von 27a mit Alkoholen sollte also nicht über eine O-H-Insertion verlaufen. Weiteren Aufschluß über den Reaktionsmechanismus erhielt man durch die nachfolgend beschriebenen Photolysereaktionen.

3.2.3. Synthese von 2,3-Benzotropon-Tosylhydrazon 53

Die Herstellung von 53 war im Gegensatz zu der des Isomeren 46 recht schwierig. Weder die säurekatalysierte Umsetzung von 2,3-Benzotropon 51 (die Herstellung von 51 wurde in 3.2.1.1. beschrieben) mit Tosylhydrazid führte zum Tosylhydrazon 53, noch die basisch katalysierte (Pyridin) Reaktion, die im Falle anderer α,β -ungesättigter Ketone zum Erfolg führte ⁷⁶⁾.

Die einzige, reproduzierbare Synthesemethode war das kurze, mäßige Erhitzen des Ketons mit Tosylhydrazid ⁷⁷⁾. Nach langer Kristallisationszeit fiel das Produkt dann aus. 53 bildet offenbar leicht übersättigte Lösungen, so daß das Reinigen und Umkristallisieren mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden war.

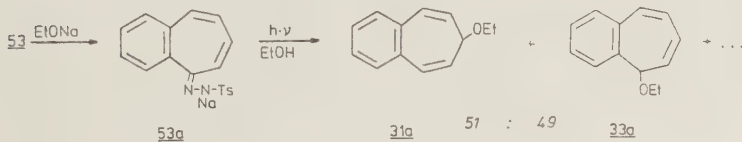


3.2.4. Photolysen von 2,3-Benzotropon-Tosylhydrazon 53

Das Natriumsalz von 53 wurde in Ethanol und Methanol bestrahlt, und zwar in beiden Fällen mit Wellenlängen $\lambda > 355 \text{ nm}$, um eine Photoreaktion der gebildeten Produkte ⁶²⁾ zu vermeiden (Photolyse-methode I. Abschnitt 9.4.1.).

3.2.4.1. Photolyse von 53 in EtOH

Eine Lösung von 53 in absolutem Ethanol (13 mmol/l) wurde mit Ethanolat-Lösung versetzt und im Rayonet-Reaktor (9.4.1.) photolysiert. Das Produkt wurde auf das Verhältnis der Ether 31a und 33a untersucht:



Die Isomeren 32a und 34a waren im Produktgemisch nicht vorhanden. Weitere Produkte wurden nicht analysiert.

3.2.4.2. Photolyse von 53 in MeOH/MeO⁻

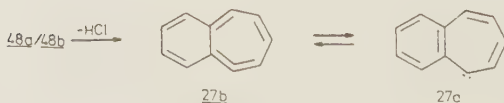
Die Photolyse von 53 in Methanol wurde wie in 3.2.4.1. durchgeführt: in absolutem Methanol gelöstes 53 (3,3 mmol/l) wurde durch Zugabe von Methanolat in das Natriumsalz überführt und anschließend photolysiert. Neben etwa 11% sonstigen Produkten erhielt man die Allylether 31b und 33b. Isomerisierungsprodukte von 31b und 33b wurden nicht gefunden (Tabelle IX):

Tabelle IX : Photolyse von 53a in Methanol

<u>53a</u>	$\xrightarrow[\text{MeOH}]{h\nu}$	<u>31b</u>	<u>33b</u>	sonstige	Verhältnis <u>31b</u> : <u>33b</u>
		36,7	51,7	11,6	42 : 58

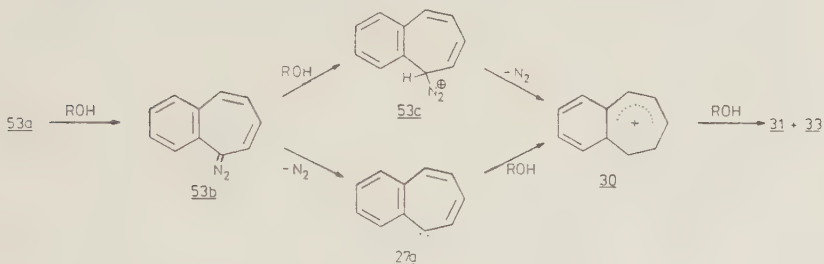
3.2.5. Diskussion zu Abschnitt 3.2.

Chlorcycloheptatriene werden häufig durch eine Eliminierungsreaktion in Cycloheptatrienylidene überführt³¹⁾³⁹⁾⁴⁰⁾⁴⁹⁾. Die analoge Reaktion von 48a und 48b sollte über die Stufe des Benzocycloheptatetraens 27b zum Carben 27a führen.

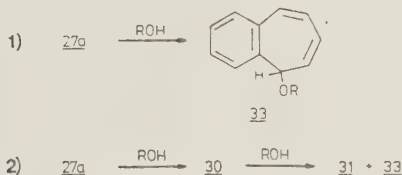


Diese Erzeugungsmethode besitzt den Vorteil, daß keine protonierbare Vorstufe auftritt.

Eine lange bekannte Methode zur Erzeugung von Carbenen ist die photolytische Zersetzung der Natriumsalze von Tosylhydrazonen ⁶⁶⁾. Die Zersetzung von 53a sollte daher zum Carben 27a führen. Die Photolyse von 53a führt jedoch über die Diazoverbindung 53b, die in protischen Lösungsmitteln, wie z.B. Alkoholen, zum Diazonium-Ion 53c protoniert werden kann ⁶⁵⁾. Sowohl 53c als auch das Carben 27a können in

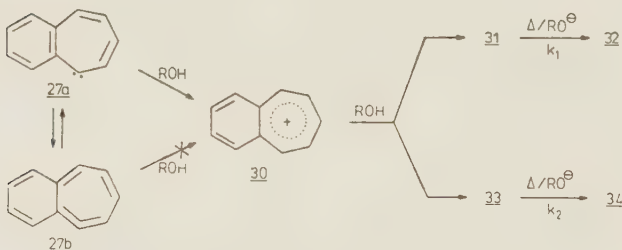


Alkohol in das Benzotropylium-Ion 30 übergehen, das mit Alkoholen die Ether 31 und 33 ergibt (vgl. Fußnote zu 5.3.). Der Vergleich mit der Reaktion von 27a, das durch die oben beschriebene Eliminierung generiert wurde, sollte Aussagen über den Mechanismus der Reaktion von 27a mit Alkoholen zulassen. Zwei Möglichkeiten sind in diesem Fall zu diskutieren:



Eine O-H-Insertion von 27a liefert als einziges Produkt den Allylether 33, während eine Protonierung von 27a zum Benzotropylium-Kation 30 führt.

Wie die Ergebnisse aus 3.2.4. zeigen, werden die Produkte 31 und 33 bei der Photolyse von 53a in ROH in vergleichbaren Mengen gebildet. Die Gegenüberstellung von Photolysen und Solvolysen zeigt, daß das Produktverhältnis in den jeweiligen Lösungsmitteln recht gut übereinstimmt. Beide Reaktionen sollten demnach über eine gemeinsame Zwischenstufe verlaufen. Auch das Carben 27a wird somit bei der Reaktion mit Alkoholen zunächst zum Kation 30 protoniert.



Das System 27a/27b zeigt damit große Ähnlichkeit zu dem zuvor diskutierten System 26a/26b ⁴⁸⁾.

Die Beteiligung der Allenstruktur 27b an der Bildung von 30 ist zwar prinzipiell denkbar (die mögliche ⁶⁷⁾ Protonierung des Allens 27b zum Allylkation würde ebenfalls 30 erzeugen), konnte jedoch durch weitere Versuche (siehe Abschnitt 3.3. und 4.) ausgeschlossen werden: Cycloheptatetraene reagieren mit Alkoholen zu Vinyl-ethern.

Eine direkte Reaktion von 27b mit ROH zu den Allyl-ethern 31 oder 33 ist damit ebenfalls ausgeschlossen.

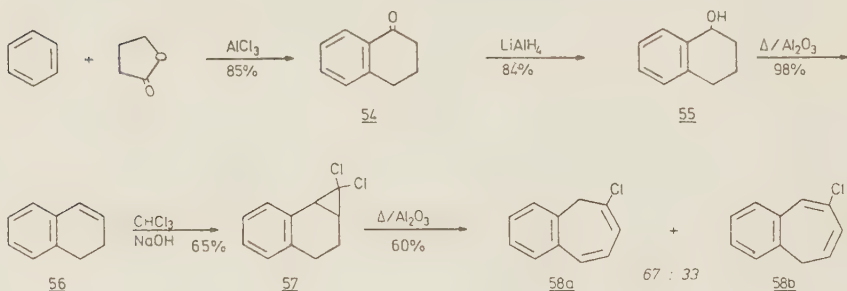
Die Bildung von 30 durch Chlorid-Abspaltung aus 5-Chlor-5H-benzocyclohepten, das durch Isomerisierung von 48 gebildet werden könnte, ist denkbar, kann aber aus den Gründen, die schon in 3.1.5. genannt wurden, ausgeschlossen werden.

Der einzige Weg zu 30 bei der Solvolyse von 48 ist damit auch hier die Protonierung des Carbens 27a.

3.3. 3,4-Benzocycloheptatrienyliden 28a und 4,5-Benzocyclohepta-1,2,4,6-tetraen 28b

3.3.1. Synthese von 6-Chlor-5H-benzocyclohepten 58a und 8-Chlor-5H-benzocyclohepten 58b

Das nachfolgende Schema zeigt die Synthesefolge, die zu 58a/58b führte:

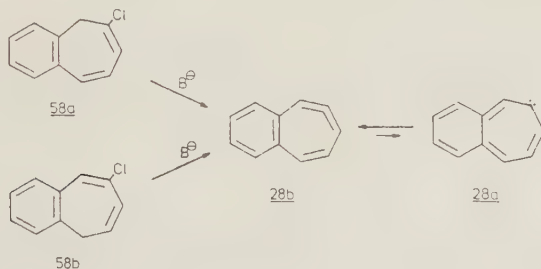


Zunächst erhielt man α -Tetralon 54 durch eine Friedel-Crafts-Reaktion^{52c)} von γ -Butyrolacton und Benzol⁷⁸⁾. Die Reduktion des Ketons 54 mit LiAlH_4 führt in guten Ausbeuten zu α -Tetralol 55⁷⁹⁾. Die Dehydratisierung von 55 im Aluminiumoxid-Rohr lieferte im Gegensatz zu anderen Verfahren (vgl. Lit. 79) : 57%) 1,2-Dihydronaphtalin 56 in nahezu quantitativer Ausbeute. Durch Dichlorcarbenaddition mittels Chloroform und Natronlauge unter Phasentransferkatalyse läßt sich 57 herstellen^{79) 146-148)}, das durch Pyrolyse auf basischem Aluminiumoxid (210°C) in die Isomeren 58a und 58b übergeht⁴⁸⁾. Man erhält 58a und 58b im Verhältnis 67 : 33.

Wenn nachfolgend Reaktionen von "58" aufgeführt werden, ist damit das bei der beschriebenen Synthese erhaltene Gemisch aus 58a und 58b gemeint.

3.3.2. Solvolysen von 58

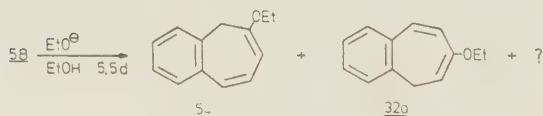
Die durch Basen induzierte Eliminierung von HCl führt bei 58 zu einer Zwischenstufe, die die charakteristischen Reaktionen eines Allens aufweist ⁴⁹⁾, und zwar die des Benzocycloheptatetraens 28b.



Die Isomerisierung von Cycloheptatrienylidenen und Cycloheptatetraenen wird häufig diskutiert und das Gleichgewicht von 28a/28b sollte aus thermodynamischen Gründen zum Allen 28b verschoben sein ⁴⁵⁾⁴⁸⁾. 28a ist jedoch reaktiver als 28b; selbst wenn 28a in sehr geringer Gleichgewichtskonzentration vorliegt, sollten durchaus typische Produkte des Carbens zu beobachten sein. Zudem ist eine Verschiebung des Gleichgewichts zu 28a durch Solvatationseffekte gut vorstellbar. Die Eliminierungsreaktion von 58 kann also eine Möglichkeit sein, 28a zu erzeugen und seine typischen Reaktionen zu beobachten.

3.3.2.1. Solvolyse von 58 in EtO^-/EtOH

Ungereinigtes Produkt aus 3.3.1. (Reinheit ca. 90%; 58a/58b = 67 : 33) wurde in 2,5-molarer Ethanolat-Lösung bei 60° C solvolysiert. Nach 5,5 Tagen war das Ausgangsmaterial zu etwa 90% umgesetzt:



Als Hauptprodukt erhielt man 6-Ethoxy-5H-benzocyclohepten 54a (63%), das durch HPLC abgetrennt und spektroskopisch identifiziert wurde. Daneben wurde noch Ether 32a (18%) gefunden.

Der Vinylether 54a ist erklärbar als Reaktionsprodukt des Allens 28b mit Ethanol : Allene werden je nach Struktur zu Allyl- oder Vinylkationen protoniert ⁶⁷⁾. Gespannte Allene wie 28b sollten zu Vinylethern führen, wie andere Beispiele zeigen ⁸⁰⁾⁸¹⁾. 54a ist also das erwartete Produkt aus der Reaktion des Allens 28b mit Ethanol.

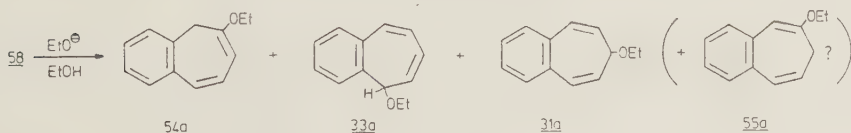


Die Anwesenheit von Vinylether 32a ließe sich unter anderem durch das intermediäre Auftreten des Benzotropylium-Ions 30 erklären, das mit Ethanol den Ether 31a und daraus 32a ergeben kann. 30 sollte mit Ethanol jedoch ebenfalls zu 33a bzw. 34a reagieren. Da nicht klar war, ob 33a/34a nicht gebildet wurden, oder aber nach der langen Reaktionszeit bereits wieder zerstört worden waren, wurden Proben kürzerer Solvolysezeiten analysiert.

Tabelle X : Solvolyse von 58 in EtO^-/EtOH
(Zusammensetzung in %)

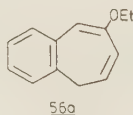
Reaktionszeit	<u>58a</u>	<u>58b</u>	<u>31a</u>	<u>32a</u>	<u>33a</u>	<u>34a</u>	<u>54a</u>	<u>y</u> ^{d)}	<u>x</u> ^{d)}
18h	34,6	14,7	6,2	1,4	5,9	-	22,3	2,8	12,0
40h	9,7	4,1	5,3	4,7	11,2	~0,1	46,7	6,7	11,4
100h	0,2	-	3,3	11,7	12,1	0,6	61,9	7,9	2,3

Überträgt man die Ergebnisse aus 3.1.2.1. (Tabelle III) auf die vorliegenden Versuche, so ist klar, daß Produkt 32a in einer Folgereaktion aus 31a entsteht. Tabelle X zeigt damit, daß 31a, 33a und 54a als Primärprodukte bei der Solvolyse von 58 in Ethanol entstehen.



d) In den Tabellen werden nicht identifizierte Einzelsubstanzen mit x, y bezeichnet, während "sonstige" die Summe mehrerer unbekannter Substanzen angibt.

Wie oben bereits diskutiert, ist 54a als mögliches Produkt der Reaktion des Allens 28b mit Ethanol anzusehen. Der Ether 55a, der ebenfalls aus 28b mit Ethanol gebildet werden könnte, wurde nicht identifiziert. Jedoch fand man bei den Solvolysen in Methanol (siehe 3.3.2.2.) Hinweise, die es wahrscheinlich machen, daß bei der vorliegenden Solvolyse der Ether 56a entstanden war.



56a ist das thermodynamisch stabilere Tautomere zu 55a und könnte mit der als x bezeichneten Substanz in Tabelle X übereinstimmen.

Wie Tabelle X weiterhin zeigt, werden aus 58 die Allyl-ether 31a und 33a in etwa gleichen Mengen gebildet. Die Verhältniszahlen sind in Tabelle XI angegeben.

Tabelle XI

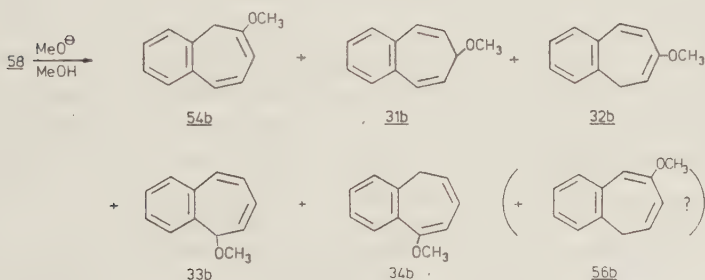
Reaktionszeit	Verhältnis	
	(<u>31a+32a</u>)	: (<u>33a+34a</u>)
18h	56	: 44
40h	47	: 53
100h	54	: 46

(Wegen der schon mehrfach erwähnten Isomerisierung müssen zur Berechnung die in XI angegebenen Summen eingesetzt werden.)

Die aufgeführten Werte entsprechen etwa der Verteilung, die bei der Reaktion des Benzotropylium-Ions 30 mit ROH in früheren Versuchen bereits gefunden wurde. (Die Schwankungen der Werte sind auf analytische Schwierigkeiten zurückzuführen ⁶¹⁾, schränken die prinzipielle Aussage jedoch nicht ein.) Ein vorstellbarer Weg zu 30 wäre die Protonierung der Carbenstruktur 28a, jedoch kann allein durch diesen Versuch eine Beteiligung der Allenform bei der Bildung von 30, auch wenn sie unwahrscheinlich ist (vgl. 3.1.5. und 3.2.5.), nicht völlig ausgeschlossen werden.

3.3.2.2. Solvolyse von 58 in MeO^-/MeOH

Solvolyse von 58 in 3,5-3,6-molarer Methanolat-Lösung (60° C) führten analog den Reaktionen in Ethanol zu den Ethern 54b und 31b - 34b. 54b wird auch hier als Hauptprodukt gebildet.



Dabei konnte durch Probenanalyse nach verschiedenen Solvolysezeiten festgestellt werden, daß 32b und 34b Sekundärprodukte aus 31b und 33b darstellen. Die Analyse einer Probe nach 67 Stunden Reaktionszeit ergab die in Tabelle XII gezeigte Zusammensetzung.

Tabelle XII : Solvolyse von 58 in MeO^-/MeOH
(Zusammensetzung in %)

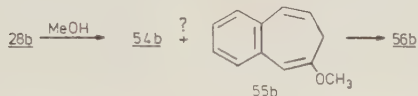
<u>58</u>	$\xrightarrow[\text{MeOH}]{\text{MeO}^-}$	<u>58a</u>	<u>58b</u>	<u>31b</u>	<u>32b</u>	<u>33b</u>	<u>34b</u>	<u>54b</u>	<u>y</u> ^{e)}	<u>x</u> ^{e)}	sonstige
67 h		12,3	4,8	12,8	5,3	16,5	2,1	33,3	5,6	6,2	1,1

Die Absolutausbeute der in Tabelle XII aufgeführten Produkte betrug nach einer Reaktionszeit von 120 Stunden bei fast vollständigem Umsatz (98%) von 58 insgesamt 49%. Das Hauptprodukt, der Vinylether 54b, wurde aus dem Reaktionsgemisch durch HPLC abgetrennt und spektroskopisch identifiziert. 54b ließ sich auf diesem Wege allerdings nicht von der in Tabelle XII als x bezeichneten Substanz trennen. Signale von x im Kernresonanz-Spektrum wiesen darauf hin, daß es sich um die Verbindung 56b handelt. Wie durch Zusatz eines Standards festgestellt wurde, nahm die Ausbeute von x nach anfänglicher Zunahme mit längerer Solvolysezeit wieder ab.

Dies ist verständlich, denn 56b sollte mit seinem stabileren Isomeren 54b im Gleichgewicht stehen. Daß die Substanz x aus Tabelle XII durch thermische Isomerisierung der Ether 31b - 34b entsteht, wurde durch entsprechende

^{e)} siehe Fußnote Tabelle X

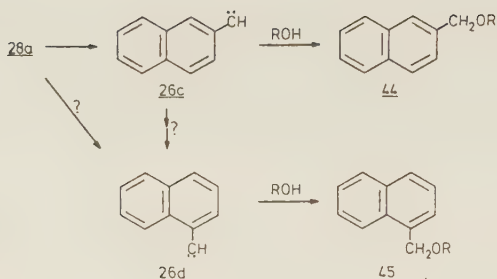
Versuche ausgeschlossen. Obwohl eine vollständige Charakterisierung nicht möglich war, wiesen alle Umstände darauf hin, daß es sich bei x um 56b handelte. 56b seinerseits wäre als Folgeprodukt von 55b zu erklären, das genauso wie 54b aus einer direkten Reaktion von Allen 28b mit Methanol entstehen könnte.



Außer dem Hauptprodukt 54b entstehen wiederum die Ether 31b und 33b. Das Verhältnis dieser Produkte, zu berechnen aus (31b+32b) : (33b+ 34b), beträgt 41 : 59. Das entspricht einer Verteilung, die man aus der Reaktion des Benzotropylium-Kations 30 mit Methanol erwartet (vgl. Abschnitt 3.2.2.2.). Ein möglicher Weg zu 30 wäre auch hier die Protonierung der Carbenstruktur 28a.

Eine Umlagerung des Carbens 28a ist analog zu den anderen Benzocycloheptatrienylydenen ⁵⁵⁻⁶⁰⁾ denkbar. Die Carben-Carben-Umlagerung von 28a sollte über 26c, möglicherweise auch 26d zu den Ethern 44 bzw. 45 führen (siehe Seite 50).

Beide Reaktionen wurden weder bei den Solvolysen in Methanol noch bei denen in Ethanol beobachtet.

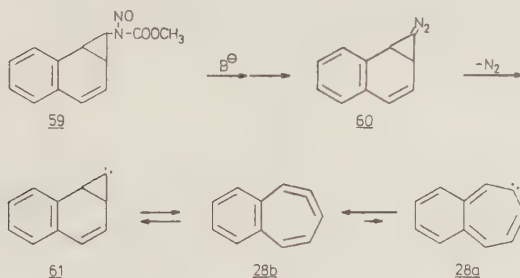


Die Reaktionen von 28 werden durch die vorherrschende Allenform 28b bestimmt. Das Allen 28b sollte jedoch nicht zu 26c umlagern ⁵⁶⁾⁸²⁾.

Wie aus den zuvor beschriebenen Ergebnissen zu entnehmen ist und später noch verdeutlicht wird (vgl. Abschnitt 4), ist an der Solvolyse von 58 in Alkoholen in geringem Ausmaß auch die Carbenform 28a beteiligt.

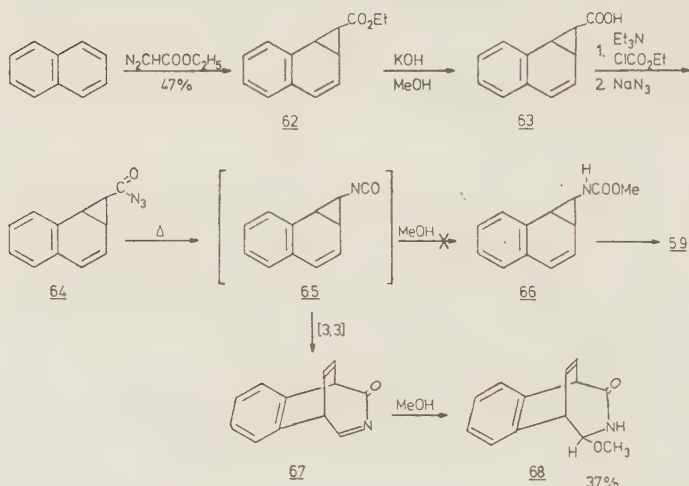
3.3.3. Versuche zur Synthese von N-(Benzo[a]bicyclo[4.1.0]hepten-7-yl-)N-nitrosocarbamat 59

Wie in 3.3.2. gezeigt, stellt die Solvolyse von 58 einen Weg zum Allen 28b dar (vgl. auch Lit 49). Eine andere Möglichkeit, 28b zu erzeugen, wäre die Umlagerung des Carbens 61. Die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung ist eine bekannte Reaktion ^{23b)84)85)}. Die analoge Umlagerung von Cyclopropyliden 61 würde zum Benzocycloheptatetraen 28b führen, das sich wiederum mit dem Carben 28a im Gleichgewicht befände.



Auch die Umkehrung der Cyclopropyliden - Allen-Umlagerung wurde bereits beobachtet, allerdings überwiegend durch photochemische Reaktion von Allenen ⁸⁴⁾⁸⁵⁾. Wenn eine solche Reaktion von 28b stattfindet, so erhält man Carben 61. Produkte der Solvolyse in 3.3.2. sollten dann mit Produkten der Reaktion von 61 in ROH übereinstimmen.

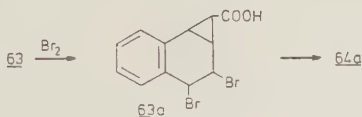
Ein Weg zur Erzeugung von 61 ist die alkalische Spaltung des N-Nitrosocarbamats 59, die mit starken Basen über die Diazoverbindung 60 zum Carben 61 führt. Für diesen Reaktionsweg sind zahlreiche Beispiele bekannt ⁶⁾¹⁰⁾¹²⁾⁶⁵⁾⁶⁶⁾. Die Synthese von 59 wurde auf folgendem Weg versucht:



Als Vorstufe von 59 sollte das Carbamat 66 hergestellt werden. Dazu setzte man Naphthalin mit Diazoessigester ⁸⁶⁾ zum Addukt 62 um ⁸⁷⁾. Die durch alkalische Hydrolyse gewonnene Carbonsäure 63 kann durch Standardmethoden in das Säureazid 64 umgewandelt werden ^{72a)}. Die thermische Zersetzung eines Säureazids (Curtius-Umlagerung) liefert gewöhnlich ein Isocyanat, das mit Methanol in das entsprechende Carbamat überführt werden kann ^{52d)}. 65 sollte daher mit MeOH in 66 übergehen.

Carbamat 66 konnte jedoch nicht isoliert werden, da das Isocyanat 65 nicht stabil ist und über eine [3,3]-sigmatrope Umlagerung in das Azabicyclo[3.2.2]nonan-System 67 übergeht⁸⁸⁾⁸⁹⁾, das mit Methanol zu 68 reagiert (37% bezogen auf 64). 66 konnte auf diesem Weg nicht erhalten werden.

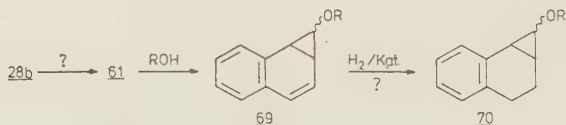
Die Umlagerung 65 → 67 sollte sich verhindern lassen, wenn zuvor die Doppelbindung geschützt wird. Daher wurde die Carbonsäure 63 mit Brom behandelt. Man erhielt problemlos das Dibromid 63a, das sich in üblicher Weise in das zugehörige Säureazid 64a überführen ließ. Nach



anschließender Curtius-Umlagerung und Zugabe von Methanol ließ sich jedoch kein einheitliches Produkt isolieren. Der Versuch, die thermische Folgereaktion 65 → 67 dadurch zu vermeiden, daß man die Curtius-Umlagerung von 64 photochemisch in Methanol induzierte¹³⁹⁾, blieb ebenfalls erfolglos.

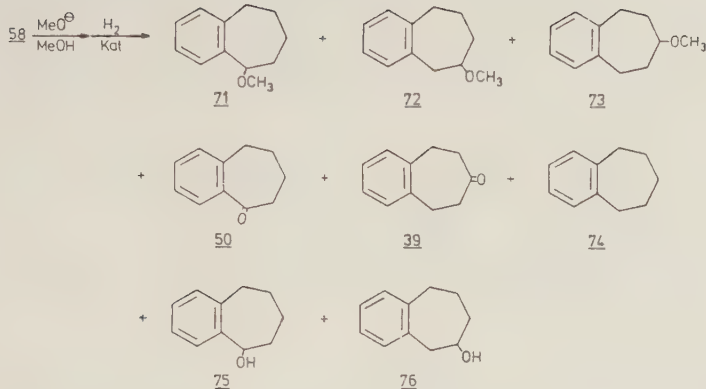
3.3.4. Hydrierungsversuche

Wie bereits erwähnt, stößt die gaschromatographische Analyse der Produkte aus Solvolysen und Photolysen auf Schwierigkeiten ⁶¹⁾. Um die gefundenen Produktverhältnisse zu überprüfen, sollte das Produktgemisch hydriert und anschließend chromatographiert werden. Zum anderen könnten auf diesem Wege Produkte identifiziert werden, die der in 3.3.3. vorgeschlagenen Umlagerung 28b → 61 entstammen.

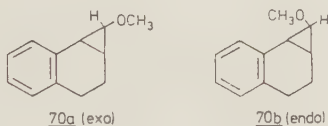


Als Produkte aus 61 mit ROH sind Benzonorcarenylether 69 zu erwarten, die möglicherweise durch Hydrieren zu 70 umgesetzt werden könnten. 70 (R=CH₃) ist als Vergleichssubstanz recht einfach herzustellen (siehe Abschnitt 5.9.)

Die Produktgemische der Solvolysen in Methanol wurden mit verschiedenen Methoden (Diimin ⁹⁰⁾⁹¹⁾; katalytisch: Pt; Ni; Pd; Pd-BaSO₄) hydriert. Eine befriedigende Umsetzung wurde in keinem Falle erhalten. Bei katalytischen Hydrierungen erhielt man neben den erwarteten Ethern die nachfolgend aufgeführten Substanzen (neben einigen nicht identifizierten Produkten), deren Menge je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen variierte.



Die Ether 70a und 70b konnten nicht in relevanten Mengen festgestellt werden, allerdings zeigte eine Überprüfung, daß 70a und 70b gegenüber der katalytischen Hydrierung



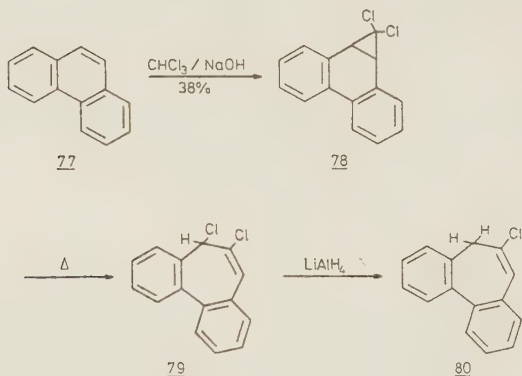
ebenfalls nicht beständig sind und überwiegend zu einem Produkt mit längerer Retentionszeit (GC) umgesetzt werden.

Die Herstellung von 69 durch Bromierung (NBS) von 70 mit anschließender Eliminierung führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg, da das Grundgerüst von 70 offenbar zerstört wurde.

Eine konkrete Aussage zur Anwesenheit von 69 unter den Solvolysenprodukten von 58 in Methanol kann daher nicht gemacht werden. Obwohl nicht auszuschließen, ist die Bildung von 69 jedoch unwahrscheinlich.

3.4. 4,5,6,7-Dibenzocyclohepta-1,2,4,6-tetraen 29b

3.4.1. Synthese von 6-Chlor-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten 80

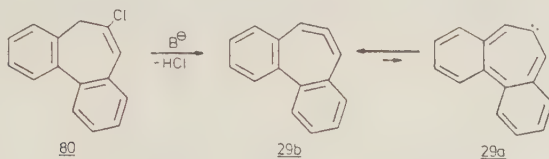


Das Schema zeigt den recht einfachen Weg zu 80:
 Phenanthren 77 wird durch Dichlorcarbenaddition (mit Phasentransfer-Katalysator) in 7,7-Dichlordibenzo[a,c]-bicyclo[4.1.0]heptan 78 überführt (80a) 92) 93). 78 lagert thermisch leicht zu 79 um 92). Die Behandlung von 79 mit Nucleophilen führt zu Substitution in der C5-Position 136). 79 wurde daher mit LiAlH_4 zu 80 reduziert (82% bezogen auf 78).

3.4.2. Solvolysen von 6-Chlor-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten 80

Die Verbindung 74 ergibt mit starken Basen das Allen 29b 95). Die Allenform könnte im Gleichgewicht mit dem Carben 29a stehen, jedoch zeigen Berechnungen, daß das

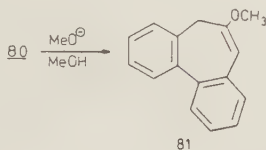
Dibenzocycloheptatetraen 29b um 98 kcal/mol stabiler ist als 29a ⁴⁵⁾. Das Gleichgewicht sollte also sehr weit auf der Seite von 29b liegen. Daher kann man annehmen, daß



die HCl-Eliminierung aus 80 ausschließlich zu Produkten des Allens 29b führt, während carbentypische Reaktionen nicht gefunden werden. Das wurde auch experimentell bestätigt ⁹⁵⁾. Die Solvolyse von 80 in Alkohol ist also ein Weg, um die charakteristischen Produkte eines Cycloheptatetraens mit Alkoholen aufzuzeigen.

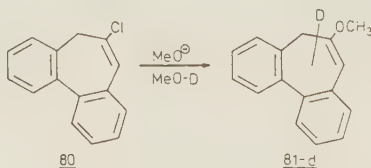
3.4.2.1. Solvolyse von 80 in $MeO^-/MeOH$

Die Verbindung 80 wurde in 3,7 molarer Methanolat-Lösung in Methanol bei 60° C umgesetzt. Nach 24 Stunden fand man gaschromatographisch neben 0,5% an Nebenprodukten (nicht identifiziert) und 6,1% Ausgangsmaterial als einziges Reaktionsprodukt den Vinylother 81. 81 wurde chromatographisch (HPLC) abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert.



3.4.2.2. Solvolyse von 80 in $\text{MeO}^-/\text{MeO-D}$

Chlordibenzocyclohepten 80 wurde in 3,6 molarer Methanolat-Lösung in Methanol- d_1 bei 60°C solvolysiert. Ein nach 3 Stunden Reaktionszeit aufgearbeiteter Ansatz enthielt



fast ausschließlich nicht umgesetztes 80 und den Ether 81-d im Molverhältnis 80:81-d = 66:34. Beide Substanzen wurden isoliert (HPLC), und der Deuteriumgehalt wurde massenspektrometrisch bestimmt.

Tabelle XIII : Deuteriumgehalt von 80 und 81 (in Prozenten)

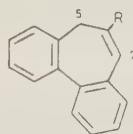
<u>80</u> $\xrightarrow[\text{MeOD/3h}]{\text{MeO}^-}$	D_0	D_1	D_2	D_3
<u>80</u>	16	50	34	-
<u>81</u>	28	47	21	4

Tabelle XIII zeigt, daß nicht nur das Reaktionsprodukt, also der Ether 81, Deuterium enthielt, sondern daß unter den Reaktionsbedingungen offensichtlich ein H/D-Austausch im Ausgangsmaterial 80 stattfand.

Durch ^2H -Kernresonanz-Spektroskopie wurde der Anteil an Deuterium in den zwei möglichen Positionen des Cycloheptatrien-Rings festgestellt:

Tabelle XIV : Deuteriumverteilung auf die Ringpositionen in Prozenten

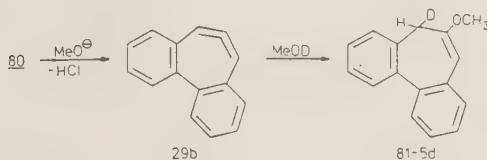
Ringposition	<u>80</u>	<u>81</u>
C5	87	93
C7	13	7



80 : R=Cl
81 : R=OCH₃

Das Ausgangsmaterial enthielt das Deuterium überwiegend in der C5-Position. Die Eliminierung 80 $\rightarrow$ 29b ist demnach ein zweistufiger Mechanismus, bei dem zunächst ein Proton abstrahiert wird. Der langsamere und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Abspaltung des Chlorids¹⁴⁴⁾.

Das Reaktionsprodukt 81-d war ebenfalls überwiegend in der C5-Position deuteriert. Dieses Ergebnis ist mit einer Allen-Zwischenstufe vereinbar. Die HCL-Eliminierung führt zum symmetrischen Allen 29b, das mit Methanol- d_1 zu 81-5d reagiert.

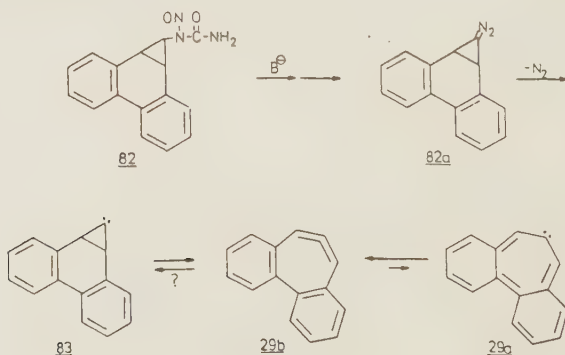


Der vorhin beschriebene Deuteriumaustausch in 80 würde zu einem deuterierten Allen 29b-d führen, aus dem auch in Position 7 deuterierter Ether 81-d hervorgehen sollte. Das wird nur in geringem Maße beobachtet. Das deuterierte Chlorid 80-d wird jedoch erst während des Reaktionsverlaufs gebildet und auf Grund des Isotopeneffekts im nicht umgesetzten 80 angereichert. Deuteriertes 80-d entsteht jedoch von Anfang an. Zudem sollte auch das deuterierte Allen 29b-d zu etwa zwei Dritteln 81-5d ergeben. Die Ergebnisse von Tabelle XIV sind also mit dem vorgeschlagenen Weg vereinbar.

Die Reaktion von 29b in Methanol zeigt, daß die Umsetzung gespannter Allene wie Cycloheptatetraene unter Bildung von Vinylethern verläuft und keine allylischen Ether ergibt. Cycloheptatetraene werden also nicht zu Tropylium-Ionen protoniert.

3.4.3. Dibenzo[a,c]bicyclo[4.1.0]heptadien-7-yliden 83

Wie schon in 3.3.3. gezeigt, würde eine Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung ^{83b)} von Bicyclo[4.1.0]heptadien-7-ylidenen zu Cycloheptatetraenen führen. Damit könnte sich

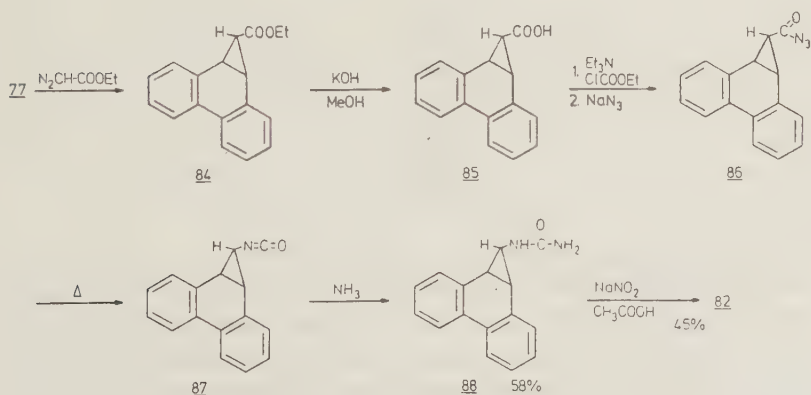


ein weiterer Weg zu 29b bieten. Entsprechend würde die umgekehrte Reaktion von 29b zu 83 führen. Aufschluß darüber sollte die Erzeugung von 83 in Methanol und ein Vergleich der dabei entstehenden Produkte mit dem Produkt der Solvolysen von 80 (Abschnitt 3.4.2.) ergeben.

Carbene vom Typ 83 können häufig durch die Behandlung der entsprechenden N-Nitrosoharnstoffe mit starken Basen erzeugt werden, wobei als Zwischenstufe die Diazoverbindung 82a entsteht, die unter Stickstoffabspaltung in das Carben übergeht ¹⁰⁾¹²⁾⁶⁵⁾⁶⁶⁾.

3.4.3.1. Synthese von N-(Dibenzo[a,c]bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien-7-yl)-N-nitrosoharnstoff 82

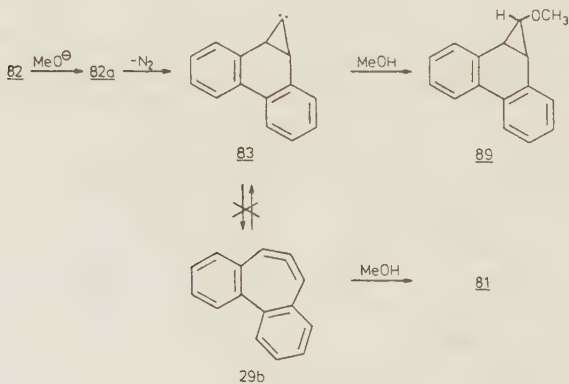
Phenanthren 77 wurde mit Diazoessigester ⁸⁶⁾ umgesetzt und das Produkt 84 zur Carbonsäure 85 hydrolysiert (17%) ⁹⁶⁾⁹⁷⁾. Mit Standardmethoden ⁷²⁾ konnte das Säureazid 86



86 hergestellt werden, das durch Curtius-Umlagerung ^{52d)} in das Isocyanat 87 überging. 87 ergab durch Zugabe von trockenem Ammoniak den Harnstoff 88 (58% bezogen auf 85), der mittels Natriumnitrit in Eisessig ⁹⁸⁾ nitrosiert werden konnte.

3.4.3.2. Desaminierung von 82 in Methanol/Methanolat

Nitrosoharnstoff 82 wurde in 2-normaler Methanolat-Lösung in Methanol bei Raumtemperatur desaminiert ⁹⁹⁾. Die gaschromatographische Analyse ergab exo-7-Methoxy-dibenzo-[a,c]bicyclo[4.1.0]heptadien 89 als Hauptprodukt (ca. 93%). 89 wurde chromatographisch (HPLC) abgetrennt und

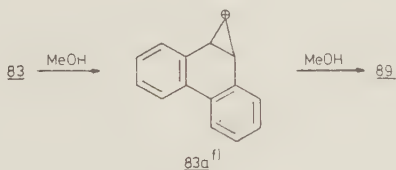


spektroskopisch identifiziert. Der Ether 81, bekannt als Solvolysprodukt von 80 (siehe 3.4.2.), wurde nicht gefunden. Die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung von 83 zu 29b findet demnach nicht statt. Da Produkt 89 bei der Solvolyse von 80 nicht auftrat, kann die umgekehrte

Reaktion ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Produktbildung aus 82a wird alleine vom Carben 83 bestimmt, das mit Methanol zum exo-Methylether 89 reagiert. Das endo-Isomere konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Bildung von 89 aus 83 und Methanol stellt formal eine O-H-Einschiebung dar, jedoch ist ein Mechanismus nach Weg (B) (siehe Seite 1), also eine Insertion ohne diskrete Zwischenstufe, wenig wahrscheinlich: ein solcher Mechanismus sollte weniger selektiv sein und zu beiden Isomeren führen. Die selektive Bildung des exo-Ethers kann erklärt werden, wenn man eine Delokalisierung des Carbens annimmt:

Eine Überlappung des (leeren) Carben-p-Orbitals mit den benachbarten Doppelbindungen könnte nach Art anderer "foiled carbenes" zu einem nucleophilen Carben führen (vgl. Carbene 3a und 6b / Seite 3/4 und auch Lit. 6)10)11) 12)98). Die Protonierung solcher Carbene in Alkoholen führt dann zu nichtklassischen Kationen, die stereoselektiv bestimmte Ether bilden. Ein möglicher Mechanismus für die Bildung von 89 wäre also die Protonierung



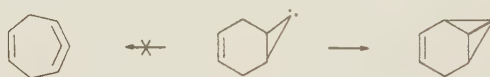
von 83 zum Kation 83a ^{f)}, welches dann sehr selektiv den Ether 89 bilden sollte.

f)

Das Formelbild soll keine Festlegung der tatsächlichen Struktur (klassisch/nichtklassisch) beinhalten.

Andererseits zeigt die Reaktion anderer bicyclischer Cyclopropylidene ebenfalls die stereospezifische Bildung von *exo*-Methylethern, wobei ein Ylidmechanismus (Weg A, Seite 1) als beste Erklärung vorgeschlagen wird.¹³⁵⁾ Dieser Weg kann auch bei der Reaktion von 83 mit Methanol nicht ausgeschlossen werden. Eine eindeutige Entscheidung über den Reaktionsweg ist hier nicht möglich.

Wie bereits erwähnt, findet beim Carben 83 keine Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung zum Carben 29b statt. 83 entspricht damit dem Verhalten verwandter Carbene: Bicyclo[4.1.0]hept-2-en-7-ylidene vermeiden gewöhnlich die genannte Umlagerung. Stattdessen wird häufig die Skattebøl-Umlagerung zum Bicyclo[2.2.1]hepten-System beobachtet^{g)}. (vgl. Carben 6a, Seite 4 sowie Lit. 8)10)).



Aber auch das Bicyclo[4.1.0]hept-3-en-7-yliden¹⁴⁸⁾, bei dem eine Skattebøl-Umlagerung nicht möglich ist, zieht die CH-Einschiebung zum Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en der Umlagerung zum Cyclohepta-1,2,5-trien¹⁵¹⁾ vor. Das Carben 83 reiht sich in dieses Verhalten ein: die Umlagerung zum gespannten Siebenring-Allen unterbleibt und die Produktbildung geht ausschließlich vom Carben 83 aus.

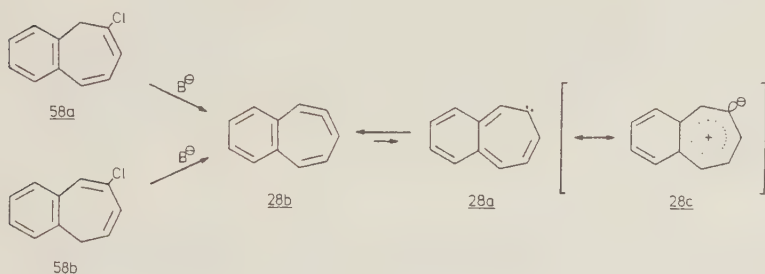
g)

Auch in analogen Systemen kann diese Tendenz häufig festgestellt werden (vgl. Lit. 12).

4. Zusammenfassende Diskussion zu 3.

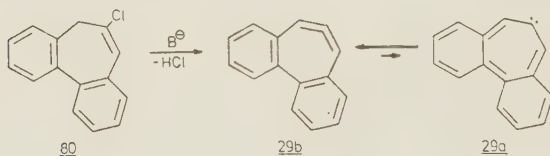
=====

Die Eliminierung von HCl aus den Chlorbenzocycloheptatrienen 58a und 58b führt zum Benzocycloheptatetraen 28b ⁴⁹⁾, das prinzipiell die Möglichkeit hat, in die Carbenform 28a überzugehen.

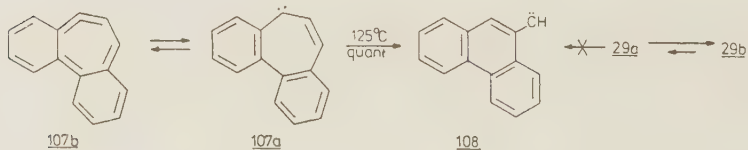


Wie frühere Untersuchungen zeigen, werden die Reaktionen von 28 durch die Allenstruktur 28b geprägt ⁴⁹⁾. Das Gleichgewicht 28a/28b sollte demnach weitgehend auf der Seite von 28b liegen. Dieses Verhalten ist verständlich, wenn man theoretische Berechnungen betrachtet: die Allenstruktur 28b ist danach um etwa 46 kcal/mol stabiler als die Carbenform 28a ⁴⁵⁾. Das Ergebnis überrascht nicht, wenn man bedenkt, daß in der Carbenstruktur 28a die Resonanzstabilisierung des Aromaten gestört wird. Allerdings berücksichtigen diese Berechnungen nicht, daß eine Stabilisierung der Struktur 28a, deren Polarität in der Resonanzstruktur 28c deutlich wird, in polaren Lösungsmitteln erfolgen kann. Eine solche Stabilisierung sollte die Energiedifferenz zwischen 28a und 28b verringern und damit zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung 28a führen.

Eine mit der Zwischenstufe 28 gut vergleichbare Spezies ist 29. 29 kann ebenfalls durch HCl-Eliminierung aus 80 mittels starker Basen erzeugt werden ⁹⁵⁾. In der Carbenform wird die Resonanzstabilisierung beider Benzolringe

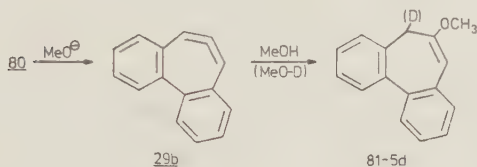


gestört, wodurch 29b hier noch stärker begünstigt wird als 28b im vorherigen Beispiel. Berechnungen bestätigen diese Abschätzung: 29b ist gegenüber 29a um 98 kcal/mol stabiler ⁴⁵⁾. Das Gleichgewicht 29a/29b sollte also sehr weit auf der Seite von 29b liegen mit einem vernachlässigbaren Anteil von 29a. Reaktionen von 29 lassen daher ausschließlich Produkte des Allens 29b erwarten, wie auch experimentell bestätigt wurde:



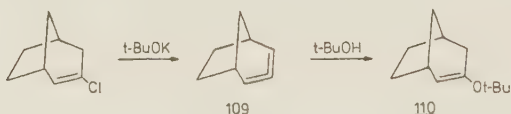
Die Umlagerung zu Arylcarbenen ist eine häufig beobachtete Reaktion von Cycloheptatrienylidenen ^{55) 57-59) 82) 101) 102)}.

Die Reaktion von 107a ^{h)} zum Arylcarben 108 läuft bei 125° C quantitativ ab ⁶³⁾. Das gleiche Produkt könnte auch aus 29a gebildet werden, doch wird eine solche Umlagerung hier nicht beobachtet, da das Isomere 29b dominiert. Die Produkte der Solvolyse von 80 sollten also ausschließlich das Verhalten des Dibenzocycloheptatetraens 29b widerspiegeln und beispielhaft für die Reaktionen anderer Cycloheptatetraene sein. Die Erzeugung von 29b in Methanol(-d₁) zeigte, daß als einziges Produkt der Vinylether 81(-5d) aus der Reaktion hervorgeht. 81(-5d) ist das Produkt einer formalen Protonierung des Allens 29b zu einem Vinylkation mit anschließender Reaktion zum Vinylether.

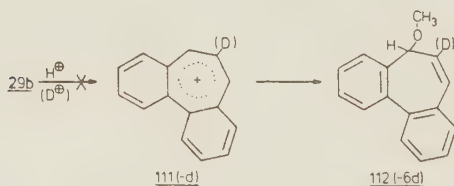


^{h)} Wendet man bei 107 die analoge Argumentation zu 29 an, so wird klar, daß das Gleichgewicht 107a/107b in Richtung Carben verschoben ist. Der berechnete Energieunterschied beträgt nur noch etwa 4 kcal/mol zu Gunsten von 107b ⁴⁵⁾.

Dieses Resultat bestätigt frühere Untersuchungen, daß gespannte Allene mit Alkoholen zu Vinylethern reagieren, wie im Falle der Reaktion von 109 mit t-Butanol zu 110 (80)81).



Die Protonierung zum Allylkation würde bei 29b zum Dibenzotropylium-Ion 111 führen, aus dem bei der Reaktion mit Methanol der Ether 112 zu erwarten wäre (52).



Die Verwendung von Methanol-d₁ sollte zudem zu einem Auftreten von Deuterium in Position C6 führen. Auch das wurde nicht beobachtet (Tabelle XIV). Die gezeigte Reaktion von 29b ist ein Beispiel für die Reaktion eines Cycloheptatetraens mit Alkoholen und man kann erwarten, daß andere Cycloheptatetraene ebenfalls mit Alkoholen zu Vinylethern reagieren. Übertragen auf die Solvolyse von 58 in Alkoholen heißt das, daß der Vinylether 54 als direktes Produkt des Allens 28b mit ROH zu verstehen ist.

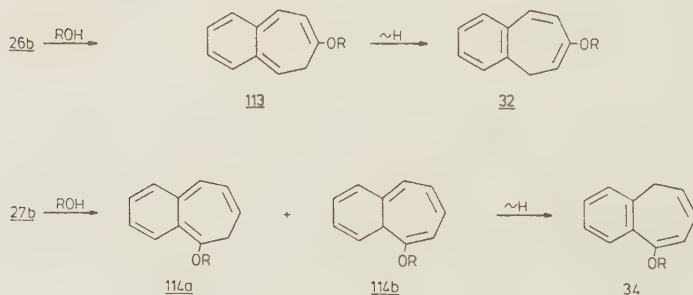
Die weiteren Primärprodukte 31 und 33 können jedoch nicht aus 28b hervorgehen, sondern resultieren aus dem Carben 28a. Das Verhältnis von 31 und 33 entspricht dem, das bei der Reaktion des Benzotropylium-Ions 30 mit ROH gefunden wurde (vgl. dazu auch Fußnote zu 5.3.). In Analogie zu den Reaktionen von 26a und 27a kann man daher für das Carben 28a schließen, daß die Reaktion mit Alkoholen über die Protonierung des Carbens zum Kation 30 führt (siehe Schema, Seite 71).

Obwohl der berechnete Energieunterschied für die Strukturen 28a und 28b etwa 48 kcal/mol zu Gunsten des Allens beträgt ⁴⁵⁾, und die Produkte damit überwiegend von der Allenstruktur bestimmt werden sollten, wird der recht hohe Anteil an Produkten aus der Carbenprotonierung (27,7% in Ethanol; Tabelle X, 100 h) verständlich, wenn man folgende Überlegungen berücksichtigt:

- Die Solvolysen fanden in Alkoholen, also in recht polaren Lösungsmitteln, statt. Die MO-Berechnungen gelten für die Gasphase und berücksichtigen nicht die Stabilisierung der Carbenstruktur 28a, die ein recht hohes Dipolmoment besitzt ($\sim 6,5D$ ⁴⁵⁾), durch solche Lösungsmittel. Die Energiedifferenz zwischen 28a und 28b sollte dadurch verringert und das Gleichgewicht 28a/28b in Richtung 28a verschoben werden.

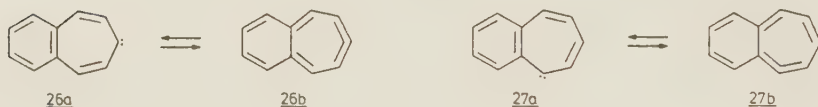
- Das Carben 28a sollte reaktiver sein als das Allen 28b. Daher kann die Protonierung des Carbens schneller ablaufen als die Reaktion des Allens zum Vinylether. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit sollte also die Bildung von 30 aus 28a begünstigen. Dennoch stellt der Vinylether 54 das Hauptprodukt (ca. 62% in EtOH, Tabelle X, 100 h). Die erheblich größere Stabilität der Allenstruktur 28b gegenüber 28a wird dadurch verdeutlicht.

Die Reaktionen der Zwischenstufen 26 und 27 mit Alkoholen wurden bereits in den vorhergegangenen Abschnitten (3.3. bzw. 3.4.) diskutiert. Die Protonierung der Carbenstrukturen 26a und 27a führt zum Benzotropylium-Ion 30, das mit ROH zu den Ethern 31 und 33 reagiert (siehe Schema Seite 71). 31 und 33 werden bei den Solvolysen von 43, 48 und 58 und auch bei den zugehörigen Photolysen von 46a und 53a in etwa gleichen Mengen gebildet. Die Annahme der gemeinsamen Zwischenstufe 30 ist also naheliegend. Das Resultat der Reaktionen von 28 und 29 mit Alkoholen, also die Feststellung, daß Cycloheptatetraene mit Alkoholen zu Vinylethern reagieren, bedeutet für 26 und 27, daß eine Beteiligung von 26b und 27b an der Bildung von 30 ausgeschlossen ist. Die Primärprodukte der Solvolysen sind nämlich die Allylether 31 und 33. Eine signifikante Beteiligung der Allenstrukturen an der Produktbildung würde zu einem Auftreten der Vinylether 32 und 34 auch bei kurzen Solvolysezeiten führen. Dabei sollten die unter den Reaktionsbedingungen wahrscheinlich äußerst schnell isomerisierenden Ether 113 und 114 als Primärprodukte entstehen:



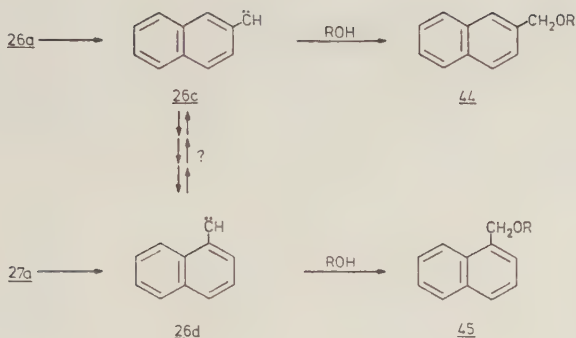
Bei kurzen Solvolysezeiten von 43 (Tabelle II) und 48 (Tabelle VIII) wurde 32 bzw. 34 jedoch nicht gefunden. Ein relevanter Beitrag von 26b und 27b zur Produktbildung kann somit ausgeschlossen werden.

Dieser Unterschied im Verhalten von 26/27 zu 28 ist verständlich, wenn man energetische Betrachtungen zu 26 und 27 berücksichtigt.



Nach neueren Berechnungen ⁴⁸⁾ sind die Allenstrukturen 26b und 27b stabiler gegenüber den zugehörigen Carbenformen, allerdings ist die Energiedifferenz weitaus geringer als bei 28a/28b. (Ältere Berechnungen bevorzugten für 27 sogar die Carbenstruktur 27a ⁴⁵⁾.) Berücksichtigt man zusätzlich die oben aufgeführten Effekte der Stabilisierung der Carbenform durch Solvation und die unterschiedliche Reaktivität von Carben und Allen, so ist die alleinige Reaktion von 26 und 27 mit Alkoholen über die Protonierung des Carbens durchaus verständlich.

Eine weitere Beobachtung unterstützt die Annahme, daß die Protonierung des Carbens eine schnelle Reaktion ist und damit die Produktbildung aus den Carbenstrukturen bevorzugt wird: Eine häufig untersuchte Reaktion bei der Erzeugung benzoanellierter Cycloheptatriene ist die oben bereits erwähnte Umlagerung zu Arylcarbenen ^{55) 57-59) 82) 101) 102)}, die im Falle von 26a und 27a zu 26c bzw. 26d führen sollte.



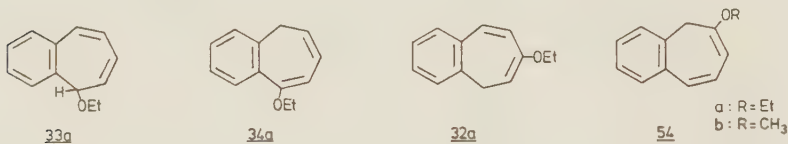
Diese Reaktion erfolgt aus der jeweiligen Carbenstruktur ⁶⁰⁾ und wird bei der Erzeugung von 28 nicht beobachtet, da 28 überwiegend in der Allenform 28b vorliegt ^{49) 56)} (vergleiche 29 ⁹⁵⁾).

Die entstandenen Naphthylcarbene 26c und 26d sollten mit Alkoholen zu Ethern wie 44 und 45 führen. Solche Ether konnten jedoch bei den Solvolysen und Photolysen in keinem Fall in relevanten Mengen gefunden werden. Die Umlagerung, die in Abwesenheit von ROH die Hauptreaktion (bis zu 97% ⁵⁷⁾) darstellt, kann hier offenbar nicht mit der Protonierung des Carbens konkurrieren.

5. Synthese von Vergleichssubstanzen

=====

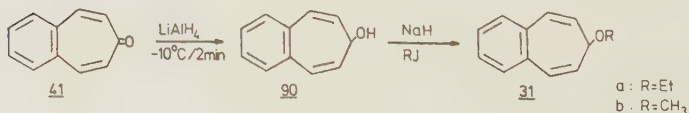
Die Ethylether 32a, 33a und 34a wurden aus dem Solvolysengemisch von 43 in Ethanol isoliert und spektroskopisch



identifiziert (vgl. Abschnitt 3.1.2.1.). Ebenso wurde 54 aus den Solvolysen von 58 in Methanol und Ethanol gewonnen (54a : Abschnitt 3.2.2.1.; 54b : 3.3.2.2.). Andere Produkte wurden mit Hilfe von Vergleichssubstanzen identifiziert, deren Synthese nachfolgend aufgeführt wird.

5.1. 7-Alkoxy-7H-benzocyclohepten 31

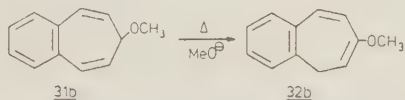
Die Umsetzung von α,β -ungesättigten Ketonen mit LiAlH_4 birgt die Gefahr der 1,4-Addition, die nicht zum gewünschten Allylalkohol führt. Zur Herstellung von Alkohol 90 darf 4,5 Benzotropen 41 daher nur in der Kälte (-10°C)



für kurze Zeit (2 min) mit Lithiumaluminiumhydrid behandelt werden ¹⁰⁴⁾. Die Ether 31 wurden durch anschließende Williamson-Synthese mit Natriumhydrid und dem entsprechenden Alkyljodid erhalten ^{52e)}.

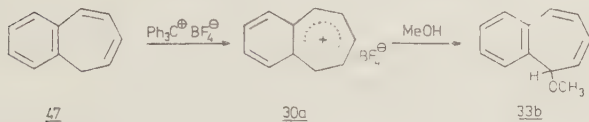
5.2. 7-Methoxy-5H-benzocyclohepten 32b

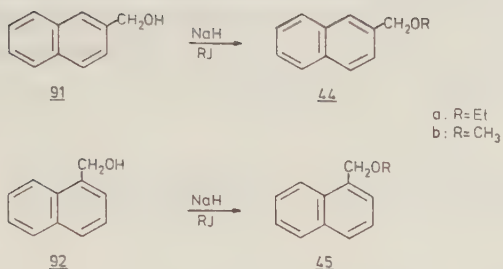
Erwärmen von 31b (vgl. 5.1.) in Methanolat-Lösung führte unter Isomerisierung zu 32b.



5.3. 5-Methoxy-5H-benzocyclohepten 33b

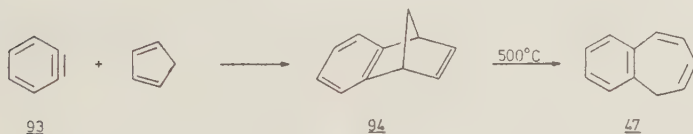
33b kann durch Eintragen von Benzotropylumfluoroborat 30a ¹⁰⁵⁾ in Ethanol hergestellt werden ^{104)105a)}. Gibt man 30a in Methanolat-Lösung, so entsteht ein Gemisch



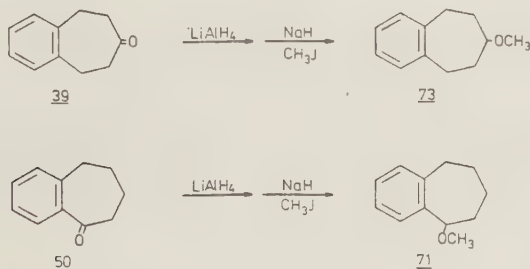


5.6. 5H-Benzocyclohepten 47

Das aus Anthranilsäure und Amylnitrit erzeugte Arin 93 wurde mit Cyclopentadien zu Benzonorbornen 94 umgesetzt ¹⁰⁷⁾. 94 lagert durch Pyrolyse bei 500° C in 47 um ¹⁰⁸⁾.

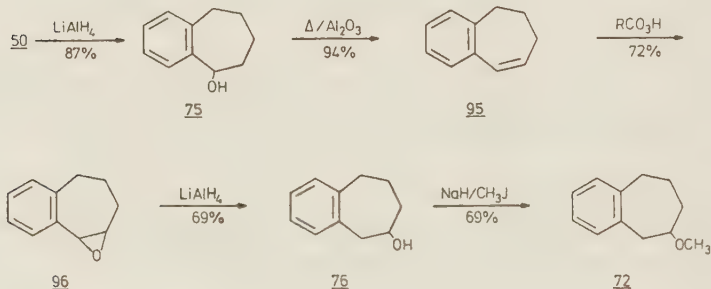


5.7. Benzocycloheptyl-methylether 71 und 73



Die Ether 71 und 73 wurden durch Reduktion der entsprechenden Ketone 39 und 50 und anschließende Williamson-Synthese mit $\text{NaH}/\text{CH}_3\text{J}$ hergestellt. (Die Herstellung der Ketone 39 und 50 wurde bereits in 3.1.1.1. bzw. 3.2.1.1. beschrieben.)

5.8. 3,4-Benzocycloheptyl-methylether 72

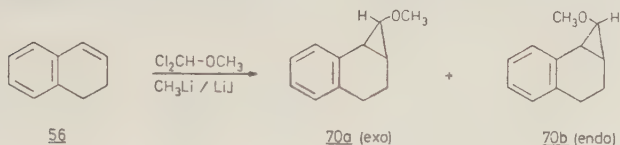


Aus Keton 50 (Herstellung siehe 3.2.1.1.) läßt sich durch Reduktion mit LiAlH_4 der Alkohol 75 gewinnen, der durch Dehydratisierung in Aluminiumoxid-Rohr das Olefin 95 ergibt. Behandlung der Doppelbindung mit Persäure liefert das Oxiran 96, das bei Behandlung mit LiAlH_4 zum Alkohol 76 geöffnet wird ¹⁰⁹). Williamson-Synthese mit Natriumhydrid/Methyljodid führt in üblicher Weise zu Ether 72.

5.9. 7-Methoxy-2,3-benzobicyclo[4.1.0]heptan 70

Die Addition von Methoxycarben an 1,2-Dihydronaphtalin 56 ergibt die Ether 70a und 70b ¹¹⁰). (Die Herstellung von

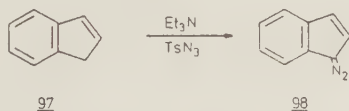
56 wurde bereits in 3.3.1. beschrieben.) Methoxycarben wurde aus Dichlormethyl-methylether und Methyllithium/Lithiumjodid erzeugt.



6.1. Indenyliden 99

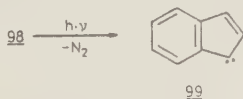
6.1.1. Herstellung von Diazoinden 98

Diazoinden 98 kann durch Diazogruppenaustausch ¹¹³⁾¹¹⁶⁾ zwischen Tosylazid ¹¹²⁾ und Inden 97 synthetisiert werden ¹¹⁴⁾¹¹⁹⁾. Die Reinigung von 98 ist durch vorsichtige Destillation möglich ¹¹⁵⁾.



6.1.2. Photolyse von Diazoinden 98

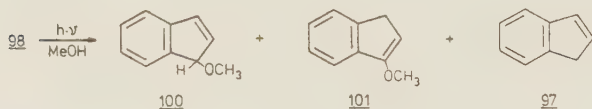
Eine häufig benutzte Methode zur Erzeugung von Carbenen ist die Photolyse oder Thermolyse von Diazoverbindungen ^{2c)}. Auch Diazoinden 98 kann auf diese Weise unter Stickstoffabspaltung zu Indenyliden 99 umgesetzt



werden ¹¹⁴⁾¹¹⁷⁾. 99 zeigt große Ähnlichkeit mit Cyclopentadienyliden 21 ²⁸⁾ und sollte ebenfalls ein elektrophiles Carben sein. Die Photolyse von 98 in Methanol sollte Aufschluß über die Reaktion von 99 mit Alkoholen geben.

6.1.2.1. Photolyse von Diazoinden 98 in Methanol

Eine 0,16-molare Lösung von 98 in absolutem Methanol wurde in einem Ringgefäß (Photolysemethode II, Abschnitt 9.4.2.) bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt (90 Min). Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert.



98 ergab bei der Bestrahlung in Methanol als Hauptprodukte die Ether 100 und 101 neben wenigen Nebenprodukten.

Tabelle XV : Photolyse von 98 in Methanol
(Zusammensetzung in Prozenten)

<u>98</u> $\xrightarrow[\text{MeOH}]{h \cdot \nu}$	<u>100</u>	<u>101</u>	<u>97</u>	sonstige
	58,8	32,7	3,7	4,8

Aus den Ergebnissen ging nicht hervor, ob beide Produkte, also 100 und 101 als Primärprodukte anzusehen sind. Daher wurde ein Gemisch der Ether unter gleichen Bedingungen bestrahlt. Das Ergebnis gibt Tabelle XVI wieder:

Tabelle XVI : Bestrahlung von 100/101 unter den Reaktionsbedingungen (Angaben in %)

Bestrahlungszeit	<u>100</u>	<u>101</u>	<u>97</u>
0	87	13	0
65 min	73	7	20
95 min	60	6	34

Die Bestrahlung von 100/101 (55 mmol/l in MeOH) zeigt, daß beide Ether abgebaut werden. Eine Anreicherung von 101 findet nicht statt. Die photochemische Umwandlung von 100 zu 101 ist daher nicht anzunehmen, und beide Ether sollten als Primärprodukte aus der Reaktion von 99 mit Methanol hervorgehen.

Zur weiteren Überprüfung wurde Diazoinden 98 in Methanol mit Wellenlängen bestrahlt, die außerhalb des Absorptionsbereichs der Ether 100 und 101 liegen ($\lambda > 355$ nm; Photolyse-methode II; siehe 9.4.1.). Man erhielt nahezu die gleiche Produktverteilung, wie in Tabelle XV aufgelistet.

6.1.2.2. Photolyse von Diazoinden 98 in Methanol-d₁

Eine 0,14-molare Lösung von Diazoinden 98 in Methanol-d₁ wurde 90 min nach Photolysemethode II (9.4.2.) bestrahlt. Die gaschromatographische Analyse ergab folgendes Produktgemisch:

Tabelle XVII : Photolyse von 98 in MeO-D
(Zusammensetzung in Prozenten)

<u>98</u> $\xrightarrow[\text{MeO-D}]{h\nu}$	<u>100</u>	<u>101</u>	<u>97</u>	sonstige
	46,5	48,2	3,2	2,1

Die beiden Hauptprodukte 100 und 101 wurden isoliert (PGC) und ihr Deuteriumgehalt wurde massenspektrometrisch bestimmt ¹¹⁸⁾:

Tabelle XVIII : Deuteriumgehalt von 100 und 101

	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃
<u>100-d</u>	10	90	-	-
<u>101-d</u>	7	80	5	8

Die Verteilung des Deuteriums auf die Ringpositionen wurde durch ^1H - und ^2H -Kernresonanz-Spektroskopie festgestellt:

Tabelle XIX : D-Verteilung

Ringposition	<u>100-d</u>	<u>101-d</u>
C1	92	93
C2	-	7
C3	8	

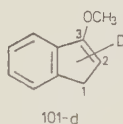
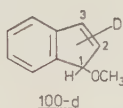
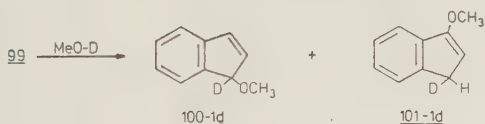


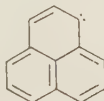
Tabelle XIX zeigt deutlich, daß Deuterium ganz überwiegend in der 1-Position eingebaut wird. Die Reaktion von Indenyliden 99 mit Methanol- d_1 führt also zu den Ethern 100-1d und 101-1d, die in etwa gleichen Mengen gebildet werden.



Die Bildung von Allylether 100-1d durch Reaktion der Diazoverbindung 98 mit Methanol ist prinzipiell möglich: Diazoverbindungen können in protischen Medien zu Diazoniumionen protoniert werden ⁶⁵⁾. Eine Probe von 98, die lichtgeschützt in Methanol aufbewahrt wurde, zeigte jedoch nach zwei Stunden keine Umsetzung. Eine Bildung von 100-1d auf diesem Wege konnte damit ebenfalls ausgeschlossen werden.

6.2. Reaktionen zu Phenalenenyliden 102

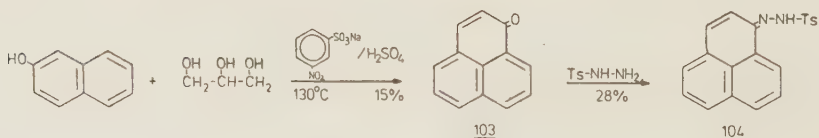
In die Reihe der $4n-\pi$ -Elektronensysteme mit konjugiertem Carbenkohlenstoff gehört nach Cyclopentadienyliden ($n=1$) und Indenyliden ($n=2$) auch Phenalenenyliden 102 ¹²⁰⁾ ($n=3$).



102

Die Reaktionen von 102 mit Alkoholen könnten daher mit denen von 99 und 21 übereinstimmen. Ein günstiger Weg zum Carben 102 schien die häufig benutzte Methode ⁶⁵⁾⁶⁶⁾ der Zersetzung des entsprechenden Tosylhydrazon-Natrium-salzes.

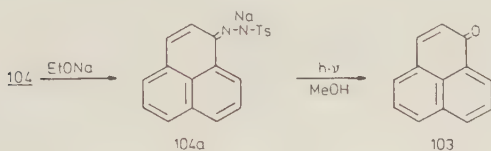
6.2.1. Synthese von Phenalenon-Tosylhydrazon 104



Die Reaktion von β -Naphthol mit Glycerin in Anwesenheit von Schwefelsäure und 3-Nitrobenzolsulfonat ergibt in mäßiger Ausbeute Phenalenon 103 ¹²¹⁾¹²²⁾. Keton 103 läßt sich säurekatalysiert mit Tosylhydrazid zum Tosylhydrazon 104 umsetzen ¹²³⁾. 104 bildet leicht übersättigte Lösungen und läßt sich daher nur unter Schwierigkeiten umkristallisieren.

6.2.2. Photolyse von 104 in Methanol/Methanolat

0,07-0,004-molare Lösungen von 104 in Methanol wurden mit Methanolat-Lösung versetzt (3-5facher Basenüberschuß) und unter verschiedenen Photolysebedingungen (Methode I und II, Abschnitt 9.4.) bestrahlt. Es entstand in allen Fällen überwiegend das Keton 103.



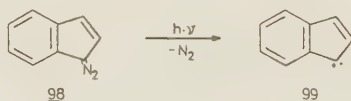
Methylether konnten im Produktgemisch nicht festgestellt werden. 102 scheint daher nicht mit Alkoholen zu Ethern zu reagieren und ist damit kein geeignetes Carben, um Reaktionsmechanismen mit Alkoholen zu untersuchen. Nach Literaturangaben ¹²⁴⁾¹²⁵⁾ erzeugt die Pyrolyse von 104a eine Zwischenstufe, deren Verhalten weniger auf ein typisches Carben, sondern eher auf ein Radikal schließen läßt. Bestimmte Additionsreaktionen unterstützen die Annahme, daß die Struktur von 102 besser durch das Biradial 102a beschrieben wird. Diese Struktur scheint auch bei den vorliegenden Photolysen die Reaktionen von 102 zu bestimmen. Da es zudem nicht gelang, die bei der Reaktion von 102 mit MeOH erwarteten Ether synthetisch, d.h. durch Reduktion von 103 mit anschließender Williamson-Synthese, herzustellen ¹²⁶⁾, erschienen weitere Untersuchungen zu 102 nicht lohnend.



7. Diskussion zu 6.

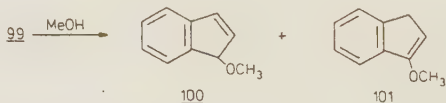
=====

Indenyliden 99 lässt sich durch photolytische Zersetzung der gut isolierbaren Diazoverbindung 98 erzeugen ^{114) 117)}. 99 besitzt einen Triplett-Grundzustand ²⁸⁾. Man kann

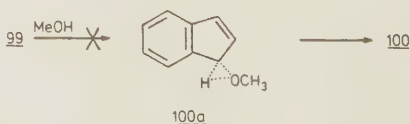


vermuten, daß die Photolyse von 98 zunächst das Singlett-Carben ergibt, und daß dieses, wie Cyclopentadienyliden, ein elektrophiles Carben ist.

Die Generierung von Indenyliden 99 in Methanol zeigte, daß es möglich ist, auf diesem Weg entsprechende Ether herzustellen. Neben dem Produkt der formalen O-H-Insertion, dem Ether 100, wurde auch der Vinylether 101 gefunden. Dieses Produkt kann nicht durch direkte Einschlebung des Carbens in die OH-Bindung erklärt werden. Da gezeigt werden

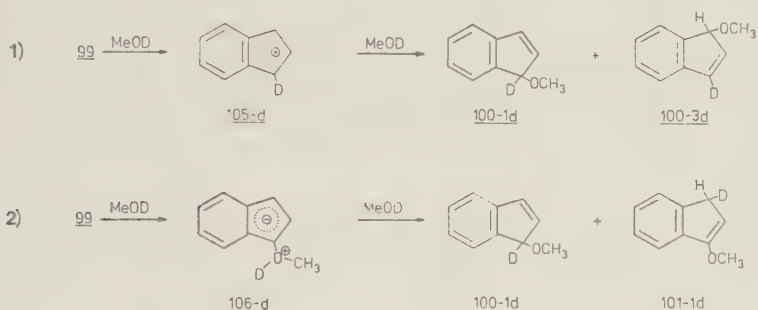


konnte, daß sowohl 100 als auch 101 als Primärprodukte aus der Reaktion mit Methanol hervorgehen, ist ein Reaktionsweg nach (B) (siehe Seite 1) auszuschließen:



Eine weitere Möglichkeit der Reaktion von Carbenen mit Alkoholen ist die Protonierung des Carbens zum Kation (vgl. Weg (C), Seite 1). Indenyliden 99 kann als Benzocyclopentadienyliden betrachtet werden und sollte daher elektrophil sein ¹⁹⁾²⁰⁾²⁴⁾²⁷⁾, wodurch eine Carbenprotonierung unwahrscheinlich wird ²⁶⁾. Andererseits kann es als ein Derivat des Phenylcarbens gelten, für welches nucleophile Eigenschaften gefunden wurden ⁴⁾¹²⁷⁾.

Eine Unterscheidung der Reaktionswege sollte durch Analyse der Reaktionsprodukte von 99 mit Methanol und MeOD möglich sein.



Aus Gleichung (1) geht hervor, daß die Protonierung von 99 zum Kation 105 führt, das mit Methanol zum Allylether 100 reagieren sollte. In Methanol- d_1 sollte dabei sowohl 100-1d als auch 100-3d entstehen, und zwar in etwa vergleichbaren Mengen.

Die Ylidzwischenstufe 106, die durch einen Angriff des Carben-Kohlenstoffs aus einem freien Elektronenpaar des Methanol-Sauerstoffs gebildet wird, enthält ein aromatisches Cyclopentadienanion, das durch Übertragung eines

Protons (unter möglicher Lösungsmittelbeteiligung) in die Ether 100 und 101 übergeht. In Methanol- d_1 sollten demzufolge die deuterierten Ether 100-1d und 101-1d resultieren.

Die Ergebnisse in Tabellen XVI - XIX schließen einen Weg nach Gleichung (1) aus: Einerseits entsteht neben dem Produkt 100 auch der Ether 101, andererseits zeigt Tabelle XIV, daß das Produkt 100-d fast ausschließlich an C1 deuteriert ist. Die Resultate stimmen dagegen mit einem Mechanismus nach Gleichung (2) überein: bei der Reaktion von 99 in MeO-D werden als Hauptprodukte 100-1d und 101-1d gebildet (Tabellen XVII und XIX).

Indenyliden 99 reagiert also mit Methanol (und wahrscheinlich auch mit anderen Alkoholen) über einen Ylid-mechanismus zu Allyl- und Vinylethern und entspricht damit dem Verhalten des Cyclopentadienylidens 21²⁶).

Der geringe Anteil an 100-3d (8%) im Produkt 100-d (Tabelle XIX) ist vermutlich nicht auf das Kation 105-d, sondern eher auf Photoumlagerung von 101-1d zurückzuführen.

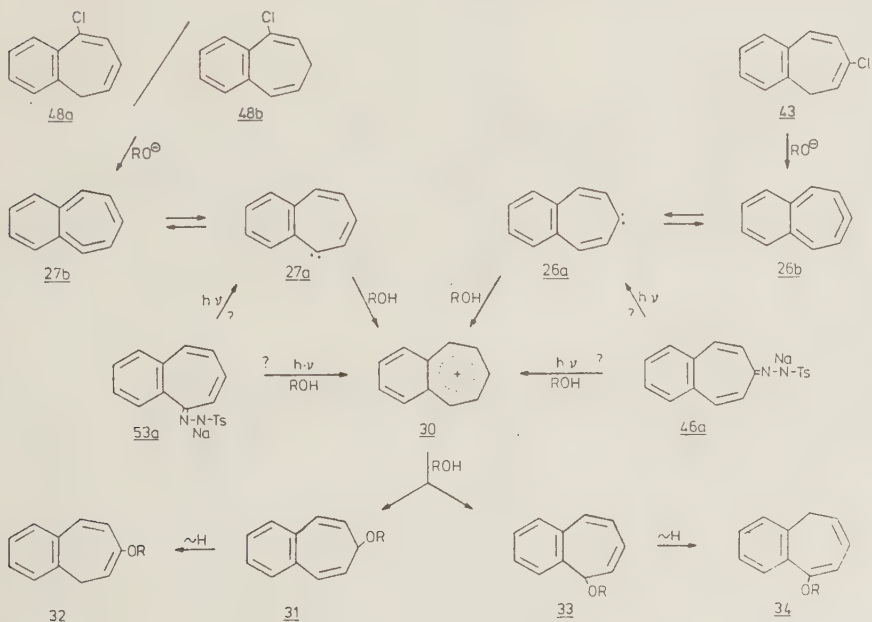
Auch das Auftreten von 101-2d (Tabelle XIX) ist entweder durch photochemische Isomerisierung von 101 oder 100 (vgl. 6.1.2.1.) oder aber durch die Übertragung eines Deuterons auf die Position C2 der Ylidzwischenstufe 106-d erklärbar. Das so entstehende Isoinden sollte zu 101-2d isomerisieren.

8. Zusammenfassung

=====

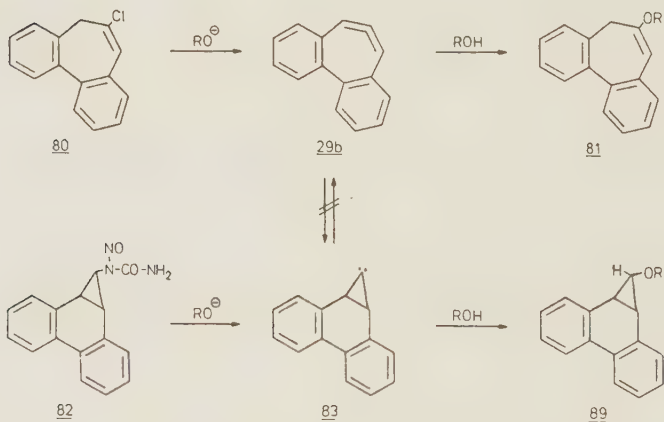
Aus den benzoanellierten Chlorcycloheptatrienen 43, 48, 58 und 80 wurden mit Alkohol/Alkoholat unter HCl-Eliminierungen Cycloheptatetraene erzeugt, die im Gleichgewicht mit den entsprechenden Cycloheptatrienylidenen stehen. Als Produkte gingen aus diesen Reaktionen in Methanol und Ethanol fast ausschließlich Vinyl- und Allyl-ether hervor.

Die aus 43 und 48 erzeugten Zwischenstufen 26 und 27 ergaben als Primärprodukte die allylischen Ether 31 und 33, die unter den Solvolysebedingungen zu den Vinylethern 32 und 34 isomerisierten. Aus den Produktverhältnissen konnte man schließen, daß die Ether 31 und 33 etwa zu gleichen Teilen gebildet wurden. Zum Vergleich wurden

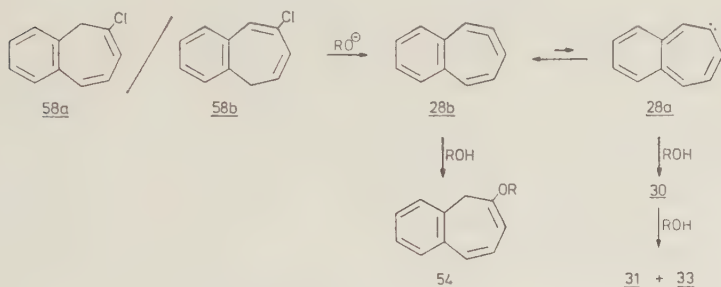


die Tosylhydrazon-Salze 46a und 53a in Alkoholen photolytisiert, wobei man ebenfalls die Ether 31 und 33 erhielt. Die Übereinstimmung der Produktverteilung ließ den Schluß zu, daß Solvolysen und Photolysen über eine gemeinsame Zwischenstufe verlaufen, und zwar über das Benzotropylium-Kation 30. Die Reaktionen von 4,5-Benzocycloheptatrienyliden 26a und 2,3-Benzocycloheptatrienyliden 27a mit Alkoholen verlaufen demnach über die Protonierung des Carbens zum Kation 30. Die isomeren Allenformen 26b und 27b sind an der Produktbildung nicht beteiligt.

Durch die Solvolysen von 80 konnte man zeigen, daß Cycloheptatetraene mit Alkoholen zu Vinylethern reagieren und nicht zu Tropylium-Ionen protoniert werden. 80 lieferte durch Alkoholat-induzierte HCl-Eliminierung die Zwischenstufe 29b, die mit Alkoholen ausschließlich zum Vinylether 81 reagierte.

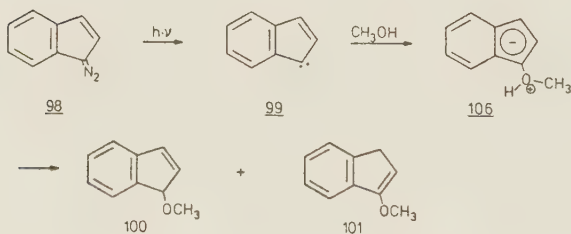


Die Behandlung von Chlorbenzocyclohepten 58 mit Basen ergibt das Cycloheptatetraen 28b, das im Gleichgewicht mit seinem weniger stabilen Carben-Isomeren 28a vorliegt. Während 28b mit Alkoholen zu Vinylether 54 umgesetzt wurde, verlief die Reaktion der Carbenform 28a wiederum über die Protonierung zum Benzotropylium-Kation 30, wodurch man die Allylether 31 und 33 erhielt. Da der Vinyl-ether 54 als Hauptprodukt entstand, obwohl das Carben 28a reaktiver sein sollte, muß das Gleichgewicht 28a/28b weit auf der Seite des Allens 28b liegen.



Die Erzeugung des bicyclischen Carbens 83 in Methanol zeigte, daß keine gegenseitige Umwandlung der Systeme 29b/83 stattfindet. 83 entspricht damit dem Verhalten anderer bicyclischer Carbene mit ähnlicher Struktur.

Neben den zuvor aufgeführten nucleophilen Cycloheptatrienylidenen wurde das elektrophile Indenyliden 99 durch Photolyse der Diazovorstufe erzeugt. Die Umsetzung in Methanol lieferte die Ether 100 und 101. Dieses Resultat und weitere Untersuchungen der Reaktion von 99 mit Methanol- d_1 machten deutlich, daß die Etherbildung nur mit einer Ylid-Zwischenstufe 106 erklärbar ist, die durch Angriff des Carbens am Sauerstoff des Alkohols entsteht.



B. EXPERIMENTELLER TEIL

9. Geräte und Betriebsbedingungen

=====

9.1. Chromatographie

9.1.1. Analytische Gaschromatographie (AGC)

Geräte: Perkin-Elmer F20 und F22
Sichromat 1 (Siemens)

Trägergas: Stickstoff (F20/F22)
Wasserstoff (Sichromat 1)

Durchfluß: ca. 1 ml/min

Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)

Säulen: Glaskapillarsäulen ($\emptyset = 0,23 - 0,40$ mm)

- 1) 5 m Carbowax + KOH
- 2) 51 m OV101
- 3) 11,5m Polypropylenglykol + KOH
- 4) 12,5m Carbowax 20M
- 5) 41 m Carbowax 20M
- 6) 38 m OV101
- 7) 27 m Marlophen
- 8) 5 m Carbowax

Die Identifizierung der auftretenden Substanzen erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben anhand der Retentionszeiten und/oder nach präparativer Abtrennung durch Spektren. Retentionszeiten (R_t) sind in Sekunden (") angegeben und beziehen sich auf den Zeitraum von der Einspritzung bis zum Peakmaximum. Produktverhältnisse wurden

aus den Flächen der GC-Peaks bestimmt, die von folgenden Integratoren ermittelt wurden:

1) Dialog 308 Computing Integrator

2) Perkin-Elmer Minigrator M-2

Die speziellen Bedingungen der GC-Analysen sind im Text folgendermaßen aufgeführt.

AGC (Nummer der Säule/Injektortemperatur °C/Säulentemperatur °C)

9.1.2. Präparative Gaschromatographie (PGC)

Geräte: Varian Aerograph 90-P und 920

Trägergas: Helium / Stickstoff

Durchfluß: 120 - 200 ml/min

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Säulen: gepackte Glassäulen, $\varnothing_i = 6$ mm

1) 0,5 m 10% Carbowax + KOH

2) 0,5 m 20% Carbowax + KOH

3) 0,5 m 20% DC 200 (Silikonöl)

4) 1,0 m 20% Carbowax

Die speziellen Bedingungen sind analog zur analytischen Gaschromatographie bezeichnet:

PGC (Nummer der Säule/Injektortemperatur °C/Säulentemperatur °C/Detektortemperatur °C/Durchfluß in ml/min)

Die Retentionszeiten sind angegeben vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Peakbeginn.

9.1.3. Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpe:	Laboratory Data Control (Milton Roy) Constametric I & II
Einspritzsysteme:	Waters
Säulen:	1) 25 cm Lichrosorb Si60-7 μ m (Merck) 2) 22 cm Polygosil Si60-5 μ m 3) 22 cm RP18-10 μ m 4) 20 cm RP24-10 μ m

Für 1) und 2) verwendete Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über Na-Draht getrocknet und im Ultraschallbad entgast.

Nach der Abtrennung wurden die Lösungen zunächst über eine Vigreux-Kolonne (20 cm) weitgehend eingengt. Bei wasserhaltigen Laufmitteln wurden die abgetrennten Substanzen aus dem Rückstand mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert.

Die speziellen Bedingungen der HPLC-Trennungen sind analog zur Gaschromatographie bezeichnet:

HPLC (Nummer der Säule/Laufmittel(-gemisch) / Durchfluß
in ml/min)

Angegebene Retentionszeiten (t_R in Minuten) beziehen sich auf die Zeit von der Einspritzung bis zum Peakbeginn.

9.2. Spektroskopie

9.2.1. Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 257 Gitterspektrophotometer aufgenommen (Meßbereich 4000-625cm⁻¹),

wobei die zu messende Substanz als KBr-Preßling, als Film zwischen NaCl-Platten oder in Lösung vermessen wurde. Die Lage wichtiger Banden ist in cm^{-1} angegeben.

9.2.2. ^1H -Kernresonanz-Spektroskopie (^1H -NMR)

Geräte:	Varian T-60/EM360	(60 MHz)
	Bruker WP80	(80 MHz)
	Bruker WM250	(250 MHz)
	Bruker WM400	(400 MHz)

Die Lage der Signale ist in ppm angegeben und bezieht sich auf die δ -Skala. Als interner Standard diente Tetramethylsilan. Das verwendete Lösungsmittel wird jeweils angegeben. Die Multiplizität bzw. Form der Signale wird durch folgende Abkürzungen angegeben:

s - Singulett	c - komplexe Signalform
d - Dublett	dd - in Dubletts aufgespaltenes
t - Triplett	Dublett; analog auch dt
q - Quartett	b - breit (z.b. bs - verbreit-
m - Multiplett	tertes Singulett)

9.2.3. ^2H -Kernresonanz-Spektroskopie (^2H -NMR)

Geräte:	Bruker WM250	(38,40 MHz)
	Bruker WM400	(61,42 MHz)

Die Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff ohne Verwendung eines Standards aufgenommen.

9.2.4. Massenspektrometrie

Gerät: Varian MAT CH-5

Standardspektren wurden mit einer Elektronenenergie von 70 eV bestimmt.

Zur Bestimmung von Deuterierungsgraden wurde bei einer Elektronenenergie gemessen, die möglichst ausschließlich M^+ -Peaks erzeugte. Die notwendige Energie wurde mit der undeutერიerten Verbindung bestimmt und wird jeweils angegeben. Die Berechnung des Deuteriumgehaltes erfolgte durch Vergleich mit dem Massenspektrum der undeutერიerten Verbindung in Anlehnung an die Methode von Budzikiewicz¹¹⁸⁾.

Die Deuterierungsgrade werden in Prozenten angegeben, dabei bedeutet:

- D_0 - Anteil an deuteriumfreier Substanz
- D_1 - Anteil der Substanz, der ein
D-Atom enthält
- D_2 - Anteil der Substanz, die zwei
D-Atome enthält
- D_3 - Anteil der Substanz, die drei
D-Atome enthält

9.3. Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden an einem Heiztisch der Firma Reichert/Wien oder mit einer Apparatur nach Doktor Tottoli der Glasapparatefabrik Büchi/Schweiz bestimmt. Sie sind unkorrigiert.

9.4. Photolysen

Photolysen wurden nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt, die sich in der verwendeten Wellenlänge unterschieden.

9.4.1. Photolyse-methode I

Photolysen nach Methode I wurden in einem "Rayonet Photochemical Reactor RPR 100" der Firma "The Southern New England Ultraviolet Company" durchgeführt, und zwar mit den zugehörigen Lampensätzen dieser Firma (RPR 3500Å; 16 Lampen mit je 24 Watt). Zusätzlich wurde ein zylinderförmiger Filtermantel (Schichtdicke 4,5 cm) verwendet, der mit einer Wismutchloridlösung (1,2 m BiCl_3 in 14,8%iger Salzsäure) gefüllt war, und nur für Wellenlängen $\lambda > 355 \text{ nm}$ Durchlässigkeit zeigte¹⁴³⁾. Diese Maßnahme hatte den Vorteil, daß man außerhalb des Absorptionsbereiches der Photolyseprodukte einstrahlte und die Bildung von Sekundärprodukten verhindert wurde⁶²⁾.

Das Bestrahlungsgefäß bestand aus Pyrex ($\varnothing = 3,3 \text{ cm}$) und war mit einem KPG-Rührer ausgestattet. Eine Kühlung der Reaktionslösung konnte nur mittels außen vorbeiströmender Luft erfolgen, wobei die Lösung sich während der Bestrahlungszeit auf $36-38^\circ$ erwärmte. Vor den Bestrahlungen wurde mindestens für 30 Minuten mit getrocknetem und O_2 -freiem Stickstoff gespült¹³⁴⁾.

9.4.2. Photolysemethode II

Bei Methode II wurde die Photolyse-Lösung in ein Ringgefäß aus Quarz oder Pyrex-Glas gefüllt (Schichtdicke 7 mm). Bestrahlt wurde mit einem Hg-Hochdruckbrenner (TQ150, 150 W, Quarzlampengesellschaft Hanau), der in einem Kühlmantel aus Quarz mit Wasser gekühlt wurde. Auf den Mantel war in Höhe der Lichtquelle das Ringgefäß aufgesteckt. Während der Bestrahlung tauchte die Vorrichtung bis zur Oberkante des Ringgefäßes in ein Wasserkühlbad.

Die Lösung wurde vor der Photolyse mindestens 20 Minuten mit O₂-freiem Stickstoff ¹³⁴⁾ gespült.

10. Reaktionen und Synthesen zu 3.1.

=====

10.1. Synthese von 4,5-Benzotropion 41

10.1.1. α,α' -Dibrom-o-Xylol 36 ⁵⁰⁾

106 g (1 mol) o-Xylol wurden in einem 1-l-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und KPG-Rührer, auf 125° C erwärmt. Unter kräftigem Rühren wurden 115 ml Brom (358 g = 2,25mol) über 4 Stunden langsam zugetropft, während der Kolben mit einer Glühlampe (Osram, Ultravitalux 300 W) bestrahlt wurde. Nach vollständiger Zugabe ließ man noch 45 Minuten rühren, entfernte dann das Heizbad und gab das Reaktionsgut nach dem Abkühlen auf ca. 70° C in 100 ml siedenden Petrolether. Beim Erkalten der Lösung, zuletzt im Kühlschrank, fiel das hellbraune Produkt aus, das abgenutscht und im Wasserstrahlvakuum getrocknet wurde. (Anmerkung: 36 ist ein äußerst starker Lacrimator!)

Ausbeute: 120,7 g (= 46% d.Th/Lit ⁵⁰⁾ : 48%)

m.p.: 93° C

IR (Aceton- d_6)

3070/3040/2990/2960/1500/1465/1450/1215/1195/870/845/
775/ 745 cm^{-1}

NMR (60 MHz/Aceton- d_6) ^{147f)}

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
4,73	s	1	$-\text{CH}_2-$
7,29	c	1	$\text{H}_{\text{arom.}}$

10.1.2. Diester 37 ⁵¹⁾

In einen 4-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Innenthermometer gab man 206,5 g (1,1 mol) N-Isopropylcyclohexylamin in 700 ml getrocknetem Tetrahydrofuran. Die Lösung wurde auf -70° C (Aceton/Trockeneis) gekühlt und man versetzte mit 860 ml einer 1,2-molaren Lösung (ca. 1 mol) von Methyllithium in Ether. Nachdem die Mischung wieder -70° C erreicht hatte, wurden 128 g (1,1 mol) Essigsäure-t-butylester zugetropft. Nach halbstündigem Rühren wurde eine Lösung von 110 g (0,42 mol) o-Xylol-Dibromid 36 so schnell zugetropft, daß die Temperatur unter -69° C blieb. Man rührte noch 20 Minuten bei gleicher Temperatur und ließ dann auf ca. 21° C aufwärmen. 11 3,5%ige Salzsäure wurde eingerührt und die Mischung zu 1l Kochsalzlösung gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase portionsweise mit 1,5l Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1 molarer Salzsäure gewaschen, über Na-sulfat getrocknet und vollständig einrotiert. Man erhielt einen orangeroten, öligen Rückstand.

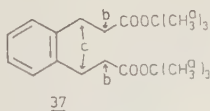
Ausbeute: 136,3 g (= 98% d.Th.)

IR (Film)

2990/2940/1830 (breit)/1500/1460/1400/1375/1300/1260/1160/
960/ 855/ 760 cm⁻¹

NMR ⁵¹⁾ (60 MHz/CCl₄)

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
1,38	s	18	H _a
2,20-2,57	m	4	H _b
2,67-3,0	m	4	H _c
7,0	s	4	H _{arom.}



10.1.3. 4,5-Benzocycloheptanon ^{39 51)}-----

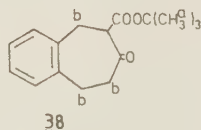
43 g einer Natriumhydrid-Dispersion (55-60% in Öl, entspricht ca. 1 mol) wurden (durch Waschen mit Toluol) vom Öl befreit und zu 1,4 l getrocknetem Toluol gegeben. Nach Zugabe von 5 ml t-Butanol wurde unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. 136 g (0,41 mol) Diester in 1,5 l Toluol wurden gleichmäßig über 3 Tage zugetropft. Danach ließ man noch einige Stunden rühren, auf Raumtemperatur abkühlen und tropfte 90 g (1,5 mol) Eisessig schnell zu. 1 l Eiswasser wurden in einer Portion zugesetzt; die organische Phase wurde abgetrennt, mit 3 x 500 ml NaCl-Lösung gewaschen, über Na-sulfat getrocknet und einrotiert. Man erhielt 85 g (= 80% d. Th.) eines rotbraunen Feststoffs mit niedrigem Schmelzpunkt.

IR (CCl₄)

3060/2940/2860/1710/1640/1500/1460/1400/1375/1320/1150/
1095/ 870/ 700 cm⁻¹

NMR (60 MHz/CCl₄)

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
1,32	s	9	H _a
2,37-3,28	c	6	H _b
7,04	bs	4	H _{arom.}



Das rohe Produkt 38 wurde mit 200 ml halbkonzentrierter Salzsäure und 400 ml Methanol drei Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann gab man die Mischung auf Eis, extrahierte mit Ether und zog nach Waschen (NaHCO₃-Lösung) und Trocknen (Na₂SO₄) das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum über eine Zinke-Apparatur destilliert. Die Fraktion bei 86-95° C / 0,2 mm ⁵¹⁾

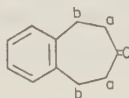
ergab 31,7 g (49%) 4,5-Benzocycloheptanon 39, m.p. 41 - 42° C (128) .

IR (CCl₄)

3070/3030/2960/2860/1710(breit)/1500/1460/1430/1355/1320/
1300/1255/1220/1195/1175/1120/1100/1055/980/945/870/700 cm⁻¹

NMR (60 MHz/CCl₄)

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,28-2,62	c	4	H _a
2,66-2,97	c	4	H _b
7,07	s	4	H _{arom.}



39

10.1.4. 4,5-Benzotropen 41 ⁵¹⁾

19,3 g (0,12 mol) 4,5-Benzocycloheptenon 39 wurden in 400 ml getrocknetem CCl₄ gelöst und tropfenweise so schnell mit 38,5 g (0,24 mol) Brom in 195 ml CCl₄ versetzt, daß keine Bromfarbe auftrat. Nach vollständiger Zugabe wurde noch eine Stunde nachgerührt, zuletzt unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor vollständig abgezogen und der fast weiße Rückstand in 1100 ml Dimethylformamid aufgenommen. Nach Zugabe von 14,6 g (0,34 mol) Lithiumchlorid wurde eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das DMF wurde im leichten Wasserstrahlvakuum bis auf etwa 100 ml abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 200 ml Wasser verrührt und mit insgesamt 1 l Ether extrahiert. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Na-sulfat wurde der Ether abgezogen. Es blieb ein dunkelbrauner, öliges Rückstand, der mit Aktivkohle aufgekocht wurde und aus Pentan (Abkühlen in Trockeneis) umkristallisiert werden konnte. Man erhielt

das Produkt als blaßgelbe Kristalle ¹³¹⁾.

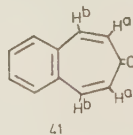
Ausbeute : 12,6 g (= 67%) m.p. 68° C (Lit ⁵¹⁾ : 68-69° C)

IR (CCl₄) ¹³⁰⁾

3040/2960/2900/1640/1600/1550/1430/1340/1300/1245/1185/
1115/ 915 cm⁻¹

NMR (60 MHz/CCl₄) ¹³⁰⁾

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
5,64	d, J=13 Hz	2	H _a
6,32	d, J=13 Hz	2	H _b
6,58	s	4	H _{arom.}



10.2. Synthese von 7-Chlor-5H-benzocyclohepten 43 ⁵⁴⁾

1,5 g (9,6 mmol) 4,5-Benzotropen 41 in 6 ml absolutem Methylenchlorid wurden unter Eiskühlung tropfenweise mit 4,5 ml (6,7 g = 52,4 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Man ließ zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren, erhitzte kurz zum Sieden und zog das Lösungsmittel vollständig ab ⁱ⁾. Der ölige Rückstand wurde in 20 ml trockenem Ether aufgenommen und zu einer Suspension von 0,55 g (13 mmol) LiAlH₄ in Ether getropft. Man ließ über Nacht rühren, zerstörte überschüssiges LiAlH₄ mit Wasser und wusch die abgetrennte organische Phase mit Wasser. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

i) beim Abziehen mit der Wasserstrahlpumpe sind zwei Trockentürme zwischenschalten, da das Produkt sehr hydrolyseempfindlich ist.

Die Fraktion bei einer Ofentemperatur von 70-80°C/10⁻³ mm ergab 1,1 g (= 65%) 7-Chlor-5H-benzocyclohepten 43 mit einer Reinheit von 90%. Das Produkt wurde durch präparative Gaschromatographie weiter gereinigt.

PGC (1/190/155/160 / He 200 ml/min)

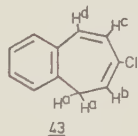
6,5 min 43 Reinheit (GC) : 99,8%

IR (Film)

3070/3030/2960/2890/2840/1625/1600/1565/1495/1455/1435/
1420/1310/1205/1120/1060/1050/ 995/ 955/ 895/ 855/ 795/
755/ 725 cm⁻¹

NMR (60 MHz/CCl₄) 54)

δ/ppm	Form	Integral	Zuordnung
2,88	d	2	H _a
5,66	dt	1	H _b
6,20	dd	1	H _c
6,83	d	5	H _d
6,77-7,24	c		H _{arom.}



Ja,b = 8 Hz
Jb,c = 1,6 Hz
Jc,d = 12 Hz

10.3. Solvolysen von 43 in Alkohol/Alkoholat

10.3.1. Solvolyse von 43 in 3,7 m EtO⁺/EtOH

Durch Lösen von 1,0 g (43,5 mmol) Natrium in 14,3 ml absolutem Ethanol wurde eine 3,7 molare Ethanolat-Lösung hergestellt. Man erhitzte auf 80° C und gab 0,6 g 43 zu. Nach vier Tagen wurde die Reaktion durch Wasserezugabe beendet. Nach Etherextraktion wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet (K₂CO₃) und das Lösungsmittel abrotiert.

Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert.

Ausbeute : 0,4 g (= 38%)

AGC (1/150/100)

660"	?	3,3%
860"	<u>33a</u>	18,9%
1300"	?	1,9%
1430"	<u>34a</u>	29,0%
1500"	?	3,6%
1810"	<u>32a</u>	42,1%
	sonstige	1,2%

Die drei Hauptprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie abgetrennt:

PGC (2/180/130/160/ He 200 ml/min)

45 min	<u>33a</u>	Reinheit (GC) : 92%
75 min	<u>34a</u>	Reinheit (GC) : 87%
100 min	<u>32a</u>	Reinheit (GC) : 99%

Spektroskopische Daten:

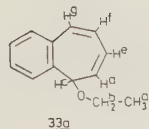
I. 5-Ethoxy-5H-benzocyclohepten 33a

IR (CDCl₃)

3000/2950/2900/2850/1470/1440/1365/1315/1205/1160/1105/
1080/ 785/ 680 cm⁻¹

NMR (250 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,31	t	3	H_a
3,61	q	2	H_b
4,15	d	1	H_c
5,80	dd	1	H_d
6,08	m	1	H_e
6,55	dd	1	H_f
7,17	d	1	H_g
7,22-7,57	c	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



$J_{a,b} = 7 \text{ Hz}$
 $J_{c,d} = 4 \text{ Hz}$
 $J_{d,e} = 10 \text{ Hz}$
 $J_{e,f} = 5,5 \text{ Hz}$
 $J_{f,g} = 11,5 \text{ Hz}$

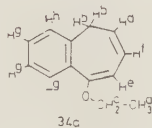
II. 9-Ethoxy-5H-benzocyclohepten 34a

IR (CDCl_3)

3030/3000/2950/2900/2850/1700/1640/1620/1580/1550/1470/
 1435/1380/1360/1215/1165/1150/1125/1105/1090/1045/1030/
 975/ 940/ 835/ 815 cm^{-1}

NMR (250 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,49	t	3	H_a
3,06	d	2	H_b
4,17	g	2	H_c
5,67	dt	1	H_d
5,73	d	1	H_e
6,08	dd	1	H_f
7,13-7,45	c	3	H_g
7,78	c	1	H_h



$J_{a,b} = 6 \text{ Hz}$
 $J_{b,d} = 6,5 \text{ Hz}$
 $J_{e,f} = 6 \text{ Hz}$
 $J_{d,f} = 10 \text{ Hz}$

10.3.3. Solvolyse von 43 in MeO⁺/MeOH

1,0 g (43,5 mmol) Natrium wurden in 14,5 ml absolutem Methanol gelöst. Zu der so erhaltenen 3,5 molaren Methanolat-Lösung gab man 0,1 g (0,56 mmol) 43 bei 60° C.

Aufarbeitung wie 10.3.1.

Die Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer wird unten angegeben.

Die Identifizierung der aufgeführten Substanzen erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben (Herstellung siehe Abschnitt 14.)

AGC (2/180/140/180)

		Solvolysezeit	
		4d	5d
1940"	?	2,9%	2,2%
2080"	<u>33b</u>	26,2%	39,7%
2350"	<u>31b</u>	2,2%	0,7%
2450"	<u>43</u>	3,8%	2,1%
2530"	?	1,8%	2,0%
2560"	<u>34b</u>	4,0%	5,5%
2670"	<u>32b</u>	49,1%	47,8%

Die Auswertung der Zusammensetzung bei kürzeren Solvolysezeiten war wegen gaschromatographischer Schwierigkeiten ⁶¹⁾ nicht möglich, jedoch konnte qualitativ festgestellt werden:

Ether 34b trat erst nach Solvolysezeiten $t > 2d$ auf.

10.4. Isomerisierung von 31a und 33a unter Solvolyse- bedingungen

Durch Photolyse von 0,24 g (0,74 mmol) 4,5-Benzotropon-tosylhydrazon-Salz 46a in Ethanol wurde ein Gemisch der Ether 31a in 33a gewonnen, wie in 10.6.1. beschrieben. Dieses Gemisch wurde in einer 3,7 molaren Ethanolat-Lösung (hergestellt durch Lösen von 1,25 g (54 mmol) Natrium in 18 ml absolutem Methanol) bei 80° C gerührt. Nach den angegebenen Zeiträumen wurden Proben entnommen und in Wasser gegeben. Aufarbeitung wie 10.3.1.

Das Produktgemisch wurde gaschromatographisch analysiert.

AGC (1/140/190)

Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit
siehe Tabelle II in 3.2.2.1.

10.5. Synthese von 4,5-Benzotropon-Tosylhydrazon 46 ⁴⁸⁾

2,0 g (12,8 mmol) 4,5-Benzotropon 41 (Herstellung siehe 10.1.) und 2,3 g (12,4 mmol) Tosylhydrazid wurden in 55 ml Ethanol mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel das Tosylhydrazon 46 aus und wurde aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute : 1,5 g (= 37%)

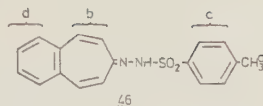
m.p. : 188° C (Lit. ⁵⁵⁾ 186-189° C)

IR (KBr) ⁵⁵⁾

3200/1640/1600/1565/1500/1405/1330/1305/1190/1170/1095/
1035/ 935/ 840/ 835/ 780/ 770/ 710/ 680 cm⁻¹

NMR (60 MHz/Aceton-d₆)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,37	s	3	H _a
6,23-7,15	c	12	H _b
7,55	A ₂ B ₂ , J=8Hz		H _c
7,32	s		H _d



10.6. Photolysen von 46 in Alkohol/Alkoholat

10.6.1. Photolyse von 46 in Ethanol/Ethanolat

1,2 ml einer 1,8 molaren Ethanolat-Lösung in Ethanol (= 2,2 mmol Ethanolat) gab man zur Lösung von 0,234 g (0,72 mmol) Tosylhydrazon 46 in 52,8 ml absolutem Ethanol. Die Lösung wurde in einer Rayonet-Apparatur (Photolyse-methode I, Abschnitt 9.4.1.) 23 Stunden bestrahlt. Danach wurde das Ethanol größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Nach Trocknen über K₂CO₃ und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand kurzwegdestilliert.

Ausbeute : 0,1 g (= 74%)

AGC (1/140/90)

320"	<u>47</u>	1,1%
360"	?	0,8%
101"	<u>33a</u>	39,6%
1160"	?	3,9%
1500"	<u>31a</u>	53,0%
2070	<u>32a</u>	0,5%
	sonstige	1,1%

vgl. auch Tabelle V,
3.1.4.1.

Wegen der hohen Labilität ⁶¹⁾ der allylischen Ether wurde ihr Verhältnis NMR-spektroskopisch an Hand der Integrationswerte der allylischen Protonen überprüft:

NMR (80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Integral	
4,50	0,6	<u>31a</u> : <u>33a</u>
5,73	0,4	60 : 40

10.6.2. Photolyse von 46 in Methanol/Methanolat

Zu 0,21 g (0,65 mmol) Tosylhydrazon 46 in 50 ml absolutem Methanol gab man 0,5 ml einer 3,5 molaren Methanolat-Lösung in Methanol (= 1,75 mmol MeO⁻). Dann wurde nach Photolysemethode I (Abschnitt 9.4.1.) bestrahlt. Nach 28 Stunden wurde die Bestrahlung beendet und es wurde wie in 10.6.1. aufgearbeitet.

AGC (3/150/120)

940"	<u>33b</u>	46,5%
1170"	?	2,6%
1260"	<u>31b</u>	48,3%
1580"	<u>32b</u>	0,9%
	sonstige	1,7%

Das NMR-Spektrum (80 MHz/CDCl₃ ^{j)}) zeigte ein Verhältnis 31b : 33b = 51 : 49 (Auswertung der Integrale der allylischen Protonen).

j) Die häufig in CDCl₃ vorhandenen Säurespuren müssen vor dem Lösen der Probe entfernt werden (KOH), da sie zur sofortigen Zerstörung von 31 führen.

11. Reaktionen und Synthesen von 3.2.
=====

11.1. Synthese von 2,3-Benzotropon 51

11.1.1. 5-Phenyl-penta-2,4-diensäuremethylester 49c ⁶⁹⁾

In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und großem (!) Rückflußkühler wurden 65,4 g (1 mol) Zinkpulver^{k)} in 200 ml getrocknetem Benzol aufgeschlämmt. Man erhitze zum Sieden und gab einen Jodkristall zu. Von der Mischung aus 100 g (0,76 mol) Zimtaldehyd 49a und 145 g (0,95 mol) Bromessigsäuremethylester in 300 ml getrocknetem Benzol gab man zunächst 30 ml zu. Nach Start der Reaktion (Aufschäumen) wurde die Wärmezuführung reduziert und der Rest der Mischung so schnell zugetropft, daß die Lösung weiterhin siedete. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, dann ließ man abkühlen und gab 500 ml 10%ige Essigsäure zu. Die Phasen wurden getrennt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 149 g (95,5%) Rohalkohol.

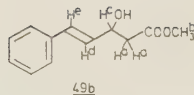
IR (Film)

3430 (breit)/3010/2940/1720/1595/1575/1490/1435/1160/
1100/1025/ 965/ 880/ 850/ 740/ 690 cm⁻¹

k) Zinkpulver wird zuvor durch Waschen mit verd. Salzsäure, Wasser, Aceton und Ether aktiviert.

NMR (60 MHz/CCl₄)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,48	d	2	H _a
3,55	s	3	H _b
4,62	dd	1	H _c
6,03	dd	1	H _d
6,50	d	1	H _e
6,92-7,35	c	5	H _{arom.}



Ja,c = 6,5Hz
Jc,d = 5,5Hz
Jd,e = 16 Hz

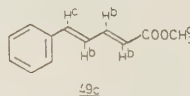
149 g (0,72 mol) Rohalkohol wurden mit 10 g (74 mmol) KHSO₄ versetzt⁷⁰). Bei 20 mm Unterdruck wurde zunächst auf 120° C erhitzt, wobei lebhaftes Schäumen einsetzte und Wasser überdestillierte. Man erhitzte langsam auf 150° C bis das Schäumen beendet war. Danach konnte das Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert werden (125° C/2 mm).
Ausbeute: 102 g (= 72% bezogen auf eingesetztes 49a)

IR (Film)

3010/2940/1700/1640/1445/1345/1240/1170/1140/995/960/920/
840/ 830/ 760/ 695 cm⁻¹

NMR (60 MHz/CCl₄)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,67	s	3	H ^a
5,52-5,98	c	1	H ^b
6,38-6,85	c	2	H ^b
7,04-7,60	c	6	H ^c + H ^{arom.}



11.1.2. 5-Phenylpentansäuremethylester 49d

100 g (0,53 mol) 49c wurden in 500 ml Ethanol und 100 ml Aceton gelöst, mit drei Spatelspitzen Hydrierkatalysator (Platin(IV)oxid·H₂O) und 5 Tropfen Eisessig vermischt und bei Normaldruck hydriert. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen.

Ausbeute: : 101,3 g (99,2% d. Th.)

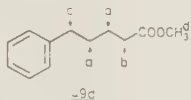
Reinheit (GC) : 96,4%

IR (Film)

3050/3010/2920/2840/1730/1600/1490/1450/1430/1360/1195/
1170/1080/1025/ 745/ 695 cm⁻¹

NMR (60 MHz/CCl₄)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,38-1,80	c	4	H _a
2,03-2,33	c	2	H _b
2,40-2,73	c	2	H _c
3,53	s	3	H _d
7,03	bs	5	H _{arom.}



11.1.3. 5-Phenylpentansäure 49e

101,0 g (0,53 mol) Ester 49d wurden in 350 ml Methanol mit 56,0 g (1 mol) KOH vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend vollständig abgezogen und der Rückstand in 250 ml Wasser aufgenommen. Die Säure wurde durch Zugabe von 150 ml konz. Salzsäure ausgefällt,

mit einer Glasfilterfritte abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Man erhielt 90 g (= 96%) Rohprodukt, das durch Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt werden kann.

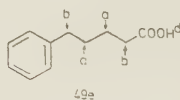
m.p. : 59-61° C ⁷¹⁾

IR (CCl₄) ⁷¹⁾

3260-2500/1700/1600/1495/1450/1410/1280/1230/1080/1025/
935/ 695 cm⁻¹

NMR (60 MHz/CCl₄) ⁷¹⁾ 147g)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,38-1,83	c	4	H _a
2,05-2,80	c	4	H _b
7,07	bs	5	H _{arom.}
11,88	s	1	H _d



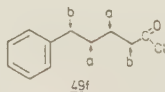
11.1.4. 5-Phenylpentansäurechlorid 49f ⁷¹⁾

90,0 g (0,506 mol) Carbonsäure 49e wurden mit 90 ml (148 g = 1,24 mol) Thionylchlorid versetzt und über Nacht unter leichtem Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wurde abdestilliert, zuletzt im Wasserstrahlvakuum mit zwischengeschaltetem Trockenturm. Das Produkt wurde bei 115-120° C/4 mm destilliert. ⁷¹⁾

Ausbeute: 94 g (= 94,5%)

NMR (60 MHz/CCl₄)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,38-1,80	c	4	H _a
2,30-2,88	c	4	H _b
6,80-7,10	c	5	H _{arom.}



11.1.5. 2,3-Benzosuberone 50 71) 73)

In einer mit trockenem Argon durchströmten Apparatur wurde eine Suspension von 85 g (0,64 mol) Aluminiumchlorid in 900 ml getrocknetem Methylenchlorid vorgelegt. Bei leichtem Rückfluß wurde unter kräftigem Rühren die Lösung von 47,0 g (0,24 mol) Säurechlorid 49f in 800 ml trockenem CH_2Cl_2 über 2,5 Tage gleichmäßig zugetropft. Dann wurde noch sieben Stunden unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen gab man das Gemisch vorsichtig auf Eis. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Methylenchlorid extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und einrotiert. Man erhielt 39,1 g Rohprodukt, das durch Destillation gereinigt wurde. Die Fraktion bei 68-70° C/0,5 mm ergab 27,1 g (= 71%) Benzosuberone 50.

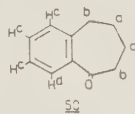
Reinheit (GC) : 99,1%

IR (Film) 71)

3060/3020/2945/2860/1675/1575/1480/1450/1410/1315/1290/
1265/1220/1095/1030/ 960/ 840/ 770/ 740/ 690 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3) 71) 147d)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,55-2,03	c	4	H_a
2,53-3,08	c	4	H_b
7,10-7,57	c	3	H_c
7,60-7,84	c	1	H_c



MS (m/e)

160 (M^+) / 132/131/118/104/91/77/73/65/63/51/39

11.1.6. 2,3-Benzosuberanon 50b ⁷⁵⁾

27,0 g (0,17 mol) Benzosuberon 50 gab man zur Aufschlammung von 34 g (0,19 mol) N-Bromsuccinimid in 200 ml trockenem CCl_4 . Nach Zusatz einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid wurde unter Rückfluß erhitzt, bis der Feststoff an der Oberfläche schwamm (2 Stunden). Das entstandene Succinimid wurde abfiltriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abrotiert und der Rückstand mit 10,9 g (0,26 mol) Lithiumchlorid in 500 ml Dimethylformamid für eine Stunde zum Sieden erhitzt. Dann wurde das DMF im leichten Vakuum weitgehend abdestilliert. Den Rest gab man in 400 ml Wasser, extrahierte mit 500 ml Ether, wusch mit verdünnter Salzsäure und Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Nach Einrotieren wurde das Produkt kurzwegdestilliert.

Ausbeute : 19,4 g (= 72%)

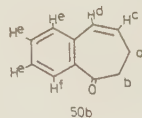
Reinheit (GC) : 95%

IR (Film)

3015/3005/2950/2900/1670/1590/1480/1435/1350/1320/1285/
1245/1200/1150/1105/1025/ 865/ 785/840/ 665 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,25-2,59	c	2	H_a
2,74-3,02	c	2	H_b
5,93-6,27	c	1	H_c
6,42	d	1	H_d
7,05-7,54	c	3	H_e
7,77-7,96	c	1	H_f



$J_{c,d} = 11,5 \text{ Hz}$

11.1.7. 2,3-Benzotropon 51 ⁷⁵⁾

Bromierung und Eliminierung wurden analog zu 11.1.6. durchgeführt:

19,0 g (0,12 mol) 2,3-Benzosuberanon 50b

24,2 g (0,136 mol) NBS in 120 ml trockenem CCl_4

1 Spatelspitze Dibenzoylperoxid

9,0 g (0,21 mol) LiCl in 350 ml DMF

Der Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels wurde fraktioniert. Man erhielt 5,9 g (= 32%) 2,3-Benzotropon 51 bei 120-125° C/0,2 mm.

IR (Film)

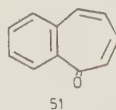
3000/2910/1580 (breit)/1470/1460/1395/1325/1300/1230/
1210/1165/1110/1035/ 955/ 795/ 765/ 705 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3) ¹⁴²⁾

δ/ppm	Signalform	Integral
---------------------	------------	----------

6,53-7,79	c	7
-----------	---	---

8,38-8,61	c	1
-----------	---	---



11.2. Synthese von 9-Chlor-5H-benzocyclohepten 48a
und 5-Chlor-7H-benzocyclohepten 48b

1,0 g (6,4 mmol) 2,3-Benzotropon 51 wurden in 5 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und bei 0° C tropfenweise mit 5 ml (7,4 g = 58 mmol) Oxalylchlorid versetzt (Feuchtigkeitsausschluß). Nach vollständiger Zugabe wurde noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in trockenem

Ether aufgenommen und mit einem zweifachen Überschuß an LiAlH_4 reduziert (1 Stunde Rückfluß). Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man ein Gemisch von 48a und 48b in 70% Ausbeute (0,79 g) mit einer Reinheit von 89% (GC).

Zusammensetzung : 48a - 42% und 48b - 58%.

Zur weiteren Reinigung wurden die beiden Isomeren gas-chromatographisch abgetrennt.

PGC (3/170/145/160/He 170 ml/min)

11,5 min 48a + 48b

Reinheit (GC) : 99,5%

Zusammensetzung nach PGC : 48a - 42% und 48b - 58%

Auf eine Trennung der Isomeren wurde verzichtet.

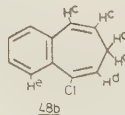
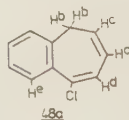
Spektroskopische Daten des Gemisches:

IR (Film)

3010/2950/2870/2825/1615/1575/1545/1475/1435/1175/
1155/ 930/ 915/ 885/ 840/ 760/ 705/ 660 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,35	dt, $J=7\text{Hz}$	2	H_a
3,07	d, $J=1\text{Hz}$	2	H_b
5,68-6,27	c	4	H_c
6,53-6,89	m	2	H_d
7,05-7,44	c	6	H arom.
7,74-7,99	c	2	H_e



11.3. Solvolysen von 48 in Alkohol/Alkoholat

11.3.1. Solvolyse von 48 in Ethanol/Ethanolat

Durch Auflösen von 9,95 g (41 mmol) Natrium in 19 ml Ethanol wurde eine 2,5 molare Ethanolat-Lösung hergestellt. Bei 60° C gab man 70 mg (0,4 mmol) 48 zu (Schutzgas). Zur Probenentnahme wurde jeweils 1-2 ml der Lösung entnommen, in Wasser gegeben und mit Ether extrahiert.

AGC (2/180/140)

1980"	<u>48a</u>	
2110"	<u>48b</u>	
2180"	<u>37a</u>	Zusammensetzung in Abhängigkeit
2520"	<u>31a</u>	von der Solvolysezeit siehe 3.2.2.1.
2720"	<u>34a</u>	
3020"	<u>32a</u>	

11.3.2. Solvolyse von 48 in Methanol/Methanolat

1,15 g (50 mmol) Natrium wurden in 16,3 ml absolutem Methanol gelöst, wodurch man eine 3,5 molare Methanolat-Lösung erhielt. Dazu gab man bei 60° C 70 mg (0,4 mmol) 48. Probenentnahme wie oben. Reaktionsdauer : 22 Stunden

AGC (3/150/120)

800"	?	0,8%
930"	<u>33b</u>	31,1%
980"	?	0,5%
1090"	<u>48a</u>	44,0%
1240"	<u>31b</u>	19,6%
1280"	<u>48b</u>	1,0%
1570"	<u>32b</u>	3,0%

11.4. Synthese von 2,3-Benzotropen-Tosylhydrazon 53

In verschiedenen Ansätzen, bei denen Säuren oder Basen als Katalysatoren zugegeben wurden, erhielt man nur gelegentlich das gewünschte Tosylhydrazon. Die einzig reproduzierbare Synthese war die nachfolgende:

0,59 g (3,2 mmol) Tosylhydrazid wurden in 5 ml absolutem Methanol auf 60° C erwärmt. Man gab 0,5 g (3,2 mmol) 2,3-Benzotropin 51 (Synthesevorschrift siehe 11.1.) in 1,5 ml reinem Methanol zu und rührte noch 45 min. Man ließ abkühlen und etwa zwei Wochen im Tiefkühlschrank auskristallisieren. Die gelben Kristalle wurden über eine Glasfritte filtriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 0,52 g (= 50%) m.p. : 130 - 131° C

Zur Reinigung konnte (allerdings mit erheblichem Substanzverlust) aus Methanol umkristallisiert werden.

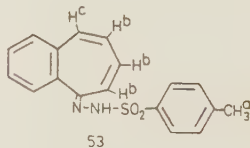
m.p. : 134 - 135° C

IR (KBr)

3620-3300/3160/3010/2800/1620/1575/1430/1390/1325/1300/
1205/1155/1070/1010/ 930/ 810/ 765/ 695 cm⁻¹

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,36	s	3	H _a
6,11-6,48	c	3	H _b
6,87	bd, J _{b,c} =11 Hz	1	H _c
7,15-7,58	c	5	
7,68-8,02	c	3	H _{arom.}



11.5. Photolysen von 53 in Alkohol/Alkoholat

11.5.1. Photolyse von 53 in MeOH/MeO[⊖]

33 mg (0,1 mmol) Tosylhydrazon 53 wurden in 30 ml absolutem Methanol gelöst und mit 0,3 ml einer 2,5-molaren-Methanolat-Lösung versetzt (Δ 0,75 mmol MeO[⊖]). In einer Rayonet-Apparatur wurde für 23 Stunden nach Photolyse-methode I. (9.4.1.) bestrahlt. Aufarbeitung wie 10.6.1.

AGC (3/150/120)

930"	<u>33b</u>	51,7%
1100"	?	7,9%
1240"	<u>31b</u>	36,7%
1820"	?	3,7%

11.5.2. Photolyse von 53 in EtOH/EtO[⊖]

0,1 g (0,3 mmol) Tosylhydrazon 53 wurden in 23 ml absolutem Ethanol gelöst und mit 2 ml einer 2-molaren-Ethanolat-Lösung (Δ 4 mmol EtO[⊖]) versetzt. In einer Rayonet-Apparatur wurde für 26 Stunden nach Photolysemethode I (9.4.1.) bestrahlt. Aufarbeitung wie 10.6.1.

AGC (2/180/140)

1540"	?	8,4%	
2110"	<u>33a</u>	22,7%	
2470"	<u>31a</u>	23,8%	<u>31a</u> : <u>33a</u> = 51 : 49
2940"	?	19,2%	
3190"	?	25,9%	

12. Reaktionen und Synthesen zu 3.3.

=====

12.1. Synthese von 6-Chlor-5H-benzocyclohepten 58a und 8-Chlor-5H-benzocyclohepten 58b

12.1.1. α -Tetralon 54 ⁷⁸⁾ -----

54 g (0,63 mol) γ -Butyrolacton wurden in 600 ml trockenem Benzol gelöst. Dazu gab man gleichmäßig über zwei Stunden 380 g (2,85 mol) Aluminiumchlorid. Anschließend wurde 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgut wurde vorsichtig in eine Mischung aus 1 kg Eis und 250 ml konz. Salzsäure eingerührt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mehrfach mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20%iger Kalilauge und mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wurde über ein Vigreux-Kolonnen (20 cm) fraktioniert.

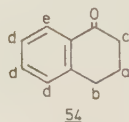
Ausbeute: 77 g (= 85%) α -Tetralon 54 bei 140° C/16 mm
Reinheit (GC) : 94%

IR (Film)

3050/3010/2930/2850/2820/1680/1600/1480/1450/1430/1415/1345/1330/1285
1255/1225/1190/1180/1155/1115/1025/ 905/ 895/ 795/ 760/ 730/ 700 cm⁻¹

NMR (60 MHz/CCl₄) ^{147a)}

δ /ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,70-2,20	c	2	H _a
2,27-2,60	c	2	H _b
2,63-2,97	c	2	H _c
6,87-7,47	c	3	H _d
7,67-7,97	c	1	H _e



12.1.2. α -Tetralol 55 ⁷⁹⁾

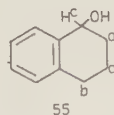
62 g (0,42 mol) α -Tetralon 54 wurden mit 8 g (0,2 mol) LiAlH_4 in Ether für 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde überschüssiges LiAlH_4 durch vorsichtige Zugabe von Wasser zerstört. Die Etherlösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und einrotiert. Den Alkohol 55 erhielt man durch Destillation des Rückstands (105-110° C/ 5 mm). Ausbeute : 52,5 g (= 84%)

IR (Film)

3320 (breit, OH)/3050/3010/2950/1485/1460/1210/1155/1115/
1065/1040/1000/ 960/ 910/ 880/ 845/ 770/ 745/ 700 cm^{-1}

NMR (60 MHz/ CCl_4) ^{147b)}

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,35-1,95	c	4	H_a
2,60	c	2	H_b
4,42	c	1	H_c
6,65-7,32	c	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



12.1.3. 1,2-Dihydronaphthalin 56

Ein 20 cm langes Glasrohr, zur Hälfte mit Aluminiumoxid (aktiv, neutral) gefüllt, wurde in einem vertikalen Röhrenofen auf 270° C temperiert. Unter leichtem Unterdruck wurde im Stickstoffstrom das α -Tetralol 55 kontinuierlich auf das Al_2O_3 getropft.

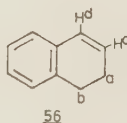
Die Produkte wurden in einer Kühlfalle (Trockeneis) aufgefangen¹⁾. Auf diese Weise wurden 48,5 g (0,33 mol) α -Tetralol 55 umgesetzt. Das Produkt wurde in Ether aufgenommen, das bei der Reaktion entstandene Wasser wurde abgetrennt und die Etherlösung über $MgSO_4$ getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel abrotiert und der Rückstand destilliert. Man erhält 56 bei 80 - 84° C/13 mm.⁷⁹⁾
Ausbeute : 42,2 g (= 98%) Reinheit (GC) : 96%

IR (Film)

3010/2920/2860/2720/1470/1450/2430/1275/1220/1200/1030
1005/ 935/ 885/ 780/ 740/ 690/ 680 cm^{-1}

NMR (60 MHz/ CCl_4)^{147c)}

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,97-2,40	c	2	H _a
2,50-2,90	c	2	H _b
5,63-6,10	c	2	H _c
6,33	dt	2	H _d
6,93	t	4	H _{arom.}



J_{c,d} = 10 Hz
J_{a,d} = 2 Hz

12.1.4. 7,7-Dichlorbenzo[a]bicyclo[4.1.0]heptan-5-yliden⁷⁹⁾

Zu 14 g (0,11 mol) 1,2-Dihydronaphtalin 56 in 210 g Chloroform gab man 0,45 g (2 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid. Unter Eiskühlung tropfte man 210 g einer 50%igen Natronlauge zu und rührte anschließend 20 Stunden bei Raumtemperatur. Danach wurde mit 700 ml $CHCl_3$ und 350 ml Wasser verdünnt.

1)

Ich danke Herrn Dr. J. Ritzer, der mir die Apparatur zur Verfügung stellte.

Die Chloroformphase wurde mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und einrotiert. Aus dem braunen Rohprodukt erhielt man durch Destillation das Produkt 57 bei 135 - 140° C/ 8-9 mm.

Ausbeute : 15,0 (= 65%) Reinheit (GC) : 99,8%

MS (70 év):

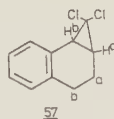
216-212 (M^+)/179/177/142/141/129/128/115

IR (Film) 79)

3040/3000/2910/2830/1485/1445/1430/1270/1206/1180/1105/
1080/1060/1020/1000/ 985/ 945/ 935/ 830/ 815/ 800/ 745/
735/ 715 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ $CDCl_3$) 79)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,90-2,65	c	3	H _a
2,55-2,85	c	3	H _b
7,0 -7,5	c	4	H _{arom.}



12.1.5. 5-Chlor-5H-benzocyclohepten 58a

8-Chlor-5H-benzocyclohepten 58b

In einer Apparatur, wie unter 12.1.3. beschrieben, pyrolysierte man 57 bei 210° C auf Aluminiumoxid (aktiv, basisch). Aus 10 g (47 mmol) Ausgangsmaterial 57 erhielt man so 5 g Produkt 58. (= 60%). Die relative geringe Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß frisches Füllmaterial zunächst mit der zu pyrolysierenden Substanz abgesättigt werden muß (Das adsorbierte Material läßt sich nicht ohne größeren Aufwand wiedergewinnen.)

Benutzt man dagegen bereits abgesättigtes Al_2O_3 , so ergeben sich Ausbeuten bis zu 94%. Das erhaltene Isomerengemisch von 58a und 58b zeigte eine Reinheit (GC) von 93%. Für Solvolysen wurde eine weitere Reinigung durch Reversed-Phase-HPLC vorgenommen:

HPCL (4/Methanol+30% H_2O /5 ml/min) 7,3 min 58a + 58b

Die nach der Abtrennung erhaltene Lösung wurde zunächst durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen (20 cm) eingeeengt, der Rückstand wurde mit Ether extrahiert, getrocknet und einrotiert (zuletzt im Ölpumpenvakuum).

Reinheit (GC) : 99,4%

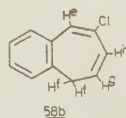
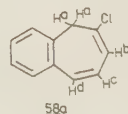
Zusammensetzung : 58a : 66,7% 58b : 33,3

Auf eine Trennung der beiden Isomeren wurde verzichtet. Das Gemisch zeigte folgende spektroskopische Daten, die mit den Literaturdaten übereinstimmen (vgl. auch 12.2.3.).

IR (Film) 136) 137)
3045/3000/2940/2910/2860/1620/1590/1480/1445/1420/1330/
1190/1170/1100/1035/ 980/ 885/ 850/ 840/ 780/ 740/ 725/
685 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3) 136) 137)

δ /ppm	Signalform	Integral ^{m)}	Zuordnung
3,44	s	2	H_a
6,18	dd, $\text{J}_{b,c} = 6\text{Hz}$	1	H_b
6,40	dd, $\text{J}_{c,d} = 11\text{Hz}$	1	H_c
7,07	dd, $\text{J}_{d,b} = 0,5\text{Hz}$	1	H_d
7,10-7,40	c	9	$\text{H}_{\text{arom}}/\text{H}_e$
3,09	d, $\text{J}_{f,g} = 7\text{Hz}$	2	H_f
5,65-5,96	c	1	H_g
6,8		1	H_h



^{m)} Integrale wurden für jedes Isomere getrennt berechnet.

12:2 Solvolysen von 58

12.2.1. Solvolyse von 58 in Ethanol/Ethanolat

Zu einer 2,5 molaren Ethanolatlösung in Ethanol, hergestellt durch Lösen von 0,7 g (30,4 mmol) Natrium in 14 ml absolutem Ethanol, gab man bei 60° C 50 mg (0,3 mmol) Chlorcyclohepten 58 (ungereinigtes Produkt (Reinheit ca. 90%) aus 12.1.5.). Nach 5,5 Tagen wurde die Reaktion beendet, indem man das Gemisch in Wasser gab. Nach Etherextraktion wurde in üblicher Weise aufgearbeitet.

AGC (1/140/100)

570"	?	5,7%
740"	<u>58a</u>	9,1%
1280"	?	6,3%
1350"	<u>54a</u>	63,4%
1500"	<u>32a</u>	15,5%

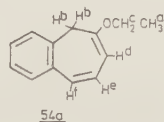
Das Hauptprodukt wurde durch HPLC angereichert:

HPLC (2/n-Hexan+5% Ether/ 5ml/min)

10 min 54a Reinheit : ca. 90%

NMR(80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,33	t	3	H _a
3,22	s	2	H _b
3,81	q	2	H _c
5,16	d	1	H _d
6,41	dd	1	H _e
6,83	d	1	H _f
7,09-7,40	c	4	H _{arom.}



Ja,c = 7 Hz
Jd,e = 6 Hz
Je,f = 11 Hz

IR (CDCl₃)

3060/3010/2970/2920/2860/1630/1585/1450/1355/1265/1205/
1150/1110/1040 cm⁻¹

12.2.2. Solvolyse von 58 in EtO⁻/EtOH

Durchführung wie 12.2.1.:

70 mg (0,4 mg) 58 aus 12.1.5. (Reinheit : 99,4%) Ethanolat-
Lösung (2,5 m) : 1g (43,5 mmol) Na in 19,9 ml abs. Ethanol
Solvolysetemperatur : 60° C

Nach verschiedenen Solvolysezeiten wurden Proben entnommen
und wie in 12.2.1. aufgearbeitet.

AGC (2/180/140)

1780" 58a

1910" 58b

2040" 33a

2380" 31a

Prozentuale Zusammensetzung in

2570" 34a

Abhängigkeit von der Solvolysezeit

2670" 54a

siehe Tabelle XI, Abschnitt 3.3.2.1.

2780" 32a

2880" ?

3040" ?

12.2.3. Solvolyse von 58 in MeO⁻/MeOH

2,1 g (91,3 mmol) Natrium wurden in 29,0 ml absolutem
Methanol gelöst, wodurch man eine etwa 3,6-molare-Methano-
lat-Lösung erhielt. Dazu gab man 0,5 g (2,8 mmol) 58 und
solvolysierte bei 60° C. Die Reaktion wurde nach 67 Stun-
den gestoppt und wie in 12.2.1. aufgearbeitet.

Ausbeute : 0,3 g (= 57%)

AGC (3/150/120)

960"	<u>33b</u>	16,5%			
1010"	<u>58a</u>	12,3%			
1170"	<u>58b</u>	4,8%			
1270"	<u>31b</u>	12,8%			
1350"	<u>34b</u>	2,1%		$(\underline{31b} + \underline{32b})$	$: (\underline{33b} + \underline{34b})$
1550"	<u>54b</u>	33,3%	=	49	: 51
1610"	<u>32b</u>	5,3%			
1630"	?	5,6%			
1730"	?	6,2%			
	sonstige	1,1%			

Das Produktgemisch wurde durch HPLC getrennt.

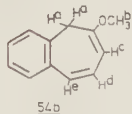
HPLC (1/Hexan + 2,5% Ether / 7 ml/min)

17,5 min	<u>58a</u>
19,0 min	<u>58b</u>
26,8 min	<u>54b</u>
29,5 min	?

Die Fraktion mit der Retentionszeit $t_R = 26,8$ min konnte nur mit einer Reinheit von 87% (GC) isoliert werden. Aus den spektroskopischen Daten wurde 54b identifiziert:

NMR (80 MHz/ $CDCl_3$)

δ /ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,26	s	2	H _a
3,62	s	3	H _b
5,21	d	1	H _c
6,44	dd	1	H _d
6,88	d	1	H
7,11-7,43	c	4	H _{arom.}



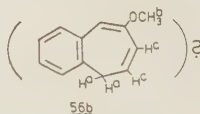
J_{c,d} = 6 Hz
J_{d,e} = 11,5 Hz

IR (CDCl_3)

3030/2990/2930/2710/1620/1575/1540/1430/1410/1350/1300/
1250/1205/1185/1170/1150/1000 cm^{-1}

Neben den aufgeführten Signalen zeigte das Spektrum noch Signale, die der enthaltenen Verunreinigung, also der Substanz mit der Retentionszeit $t_R = 1730''$ in AGC, entsprechen

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,69	d, $J=6,5\text{Hz}$	2	H_a
3,73	s	3	H_b
5,57-6,08	c	2	H_c

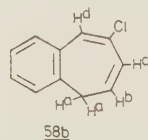


Die Signale stehen in guter Übereinstimmung mit einer Struktur wie 56b, doch konnte eine eindeutige Identifizierung auf diesem Weg nicht vorgenommen werden. Weitere Versuche hierzu siehe 12.2.5.

Die HPLC-Fraktion $t_R = 19,0$ min ergab folgendes ^1H -NMR-Spektrum:

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,12	d	2	H_a
5,79	dd	1	H_b
6,10	dd	1	H_c
7,07-7,40	c	5	$\text{H}_{\text{arom}}/\text{H}_d$



$J_{a,b} = 7 \text{ Hz}$
 $J_{b,c} = 11,5 \text{ Hz}$
 $J_{c,d} = 1,5 \text{ Hz}$

Es entsprach dem Chlorbenzocyclohepten 58b (vgl. 12.1.5.)

12.2.4. Solvolysen von 58 in Methanol/Methanolat

Entsprechend zu 12.2.3. wurden Solvolysen von 58 in MeO^-/MeOH durchgeführt, bei denen nach verschiedenen Reaktionszeiten Proben entnommen wurden. Ansatz : 46 mg (0,26 mmol) 58 in 3,5-molarer-Methanolat-Lösung (aus 0,89 g (38,7 mmol) Na und 12,6 ml Methanol). Die quantitative Auflistung der Produktzusammensetzung war in vielen Fällen nicht möglich, da die Produkte auf GC-Säulen zum Teil zerstört wurden ⁶¹). Aus den Analysen ging jedoch hervor, daß 31b und 33b als Primärprodukte gebildet wurden und mit zunehmender Reaktionszeit in die Ether 32b und 34b überführt wurden. Ein repräsentatives Beispiel der Zusammensetzung wurde bereits in 12.2.3. gegeben.

12.2.5. Isomerisierungsversuch zu 54b

Ein Teil der Fraktion $t_R = 26,8$ min wurde in Methanol gelöst 24 Stunden auf 120°C erhitzt.

AGC (2/180/140)

		vorher	nachher
1380"	?	-	2,5%
1710"	<u>54b</u>	87,0	89,3%
1760"	?	-	0,6%
1840"	(<u>56b</u>)?	13,0	5,3%
2210"	?	-	2,5%

Wie die Analyse zeigt, war eine Anreicherung der Substanz mit $t_R = 1840$ s durch thermische Isomerisierung nicht möglich, was auch nicht zu erwarten ist, falls es sich tatsächlich um 56b handelt.

12.2.6. Isomerisierung von 31b-34b zu 54b

Ein Gemisch der Ether 31b und 33b, gewonnen durch Photo-lyse von 46a in Methanol (vgl. 10.6.2.) wurde in 3,5 molarer Methanolat-Lösung 47 Stunden gerührt.

Die GC-Analyse zeigte, daß keines der Produkte der Sol-volyse von 58 in MeO^-/MeOH mit $t_R > 1350''$ (vgl. AGC zu 12.2.3.) als Sekundärprodukt aus 31b und 33b oder als Folgeprodukt aus 32b und 34b hervorgeht. Produkte mit $t_R > 1350''$ waren auch nicht in Spuren zu erkennen.

12.3. Versuch zur Synthese von Nitrosocarbamat 59

12.3.1. Diazoessigsäureethylester

Diazoessigsäureethylester wurde nach der Methode von SEARLE aus Glycinester-Hydrochlorid und Natriumnitrit hergestellt ⁸⁶⁾. Das Rohprodukt wurde durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne (20 cm) gereinigt.

b.p. 44-47° C/17 mm

12.3.2. 2,3-Benzobicyclo[4.1.0]hept-4-en-7-carbonsäure-ethylester ⁸⁷⁾ 62

165 g (1,29 mol) käufliches Naphtalin wurden auf 140-145°C erhitzt. Unter kräftigem Rühren (KPG-Rührwerk) wurden 28 g (0,25 mol) Diazoessigsäureethylester über einen Zeitraum von 7 Stunden zugetropft. Es wurde noch 2 Stunden nachgerührt. Danach wurde der Kolben mit einer großen Zinkeapparatur versehen und das Naphtalin schnell im Was-serstrahlvakuum abdestilliert (90°C/10mm). Der ölige Rückstand wurde im Hochvakuum fraktioniert. Das Produkt

erhielt man bei 105 - 130° C / 0,05 mm.

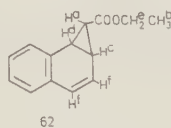
Ausbeute : 22 g (= 47%)

IR (Film)

3010/2960/2880/1710/1485/1450/1400/1360/1340/1300/1255/
1170/1090/1030/ 980/ 930/ 910/ 880/ 855/ 820/ 775/ 745/
695 cm⁻¹

NMR (80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
0,88	t	1	H _a
1,32	t	3	H _b
2,65	m	1	H _c
3,10	dd	1	H _d
4,22	q	2	H _e
6,13-6,52	c	2	H _f
7,03-7,53	c	4	H _{arom.}



Ja,c= 4 Hz
Jc,d= 8 Hz
Ja,d= 4 Hz
Jb,e= 7 Hz
Jc,f= 2 Hz

12.3.3. 2,3-Benzobicyclo[4.1.0]hept-4en-7-exo-carbon- säure ⁸⁷⁾ 62

10,7 g (0,05 mol) Ester wurden mit einer Lösung von 5 g (90 mmol) Kaliumhydroxid in 40 ml Methanol fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in Wasser gelöst und bis zur vollständigen Fällung der Carbonsäure mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute : 7,9 g (= 85%)

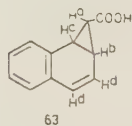
m.p. : 164-166° C (Lit. ⁸⁷⁾ : 166-167° C)

IR (KBr)

3500-2400/1715 (breit)/1485/1430/1295/1260/1210/1155/1080/
1020/ 980/ 920/ 910/ 880/ 870/ 820/ 780/ 770/ 750/ 740/
715/ 700/ 685 cm^{-1}

NMR (80 MHz/Aceton- d_6)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
0,72	t	1	H_a
2,61	m	1	H_b
3,06	dd	1	H_c
6,23-6,59	c	2	H_d
7,12-7,59	cc	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



$\text{J}_{a,c} = 4 \text{ Hz}$
 $\text{J}_{a,b} = 4 \text{ Hz}$
 $\text{J}_{b,c} = 8 \text{ Hz}$
 $\text{J}_{b,d} = 2 \text{ Hz}$

12.3.4. Carbonsäureazid 64

Das Säureazid wurde nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellt (72a):

1,58 g (9,5 mmol)	Carbonsäure 63	in 15ml Aceton
1,01 g (0,01 mmol)	Triethylamin	in 4ml Aceton
1,20 g (0,011 mol)	Chlorameisensäureethylester	in 4ml Aceton
0,85 g (0,013 mol)	Natriumazid	in 3ml Wasser

Das Reaktionsgemisch wurde mit 40 ml Toluol extrahiert.

IR (Toluol)

2140 ($-\text{N}_3$)/1705 (breit)/1395/1355/1295//1220/1175/1085/
915/ 815/ 780 cm^{-1}

12.3.5. Versuche zur Herstellung von 66

a) Die Lösung des Säureazids 64 in Toluol wurde in einem auf 120° C vorgewärmten Kolben getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch solange nachgerührt, bis die IR-Bande der Azid-Gruppe (2140 cm^{-1}) nicht mehr zu erkennen war (45 min). Dafür trat eine Bande bei 2270 cm^{-1} auf, die auf ein Isocyanat hinwies. Man ließ die Lösung abkühlen, versetzte mit 10 ml absolutem Methanol und ließ über Nacht rühren. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der zurückbleibende, zähe Feststoff aus Essigester/n-Hexan umkristallisiert. Der Feststoff erwies sich jedoch nicht als das gewünschte Carbamat 66, sondern als ein Produkt, das aus der Hetero-Cope-Umlagerung der Isocyanat-Zwischenstufe resultierte.

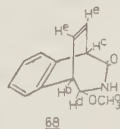
Ausbeute : 0,6 g (= 37%)

IR (CDCl_3)

3390/2950/1575/1465/1310/1260/1210/1155/1140/1080/
980/ 870/ 800/ 690 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,41	s	3	H_a
4,02	m	1	H_b
4,28	dt	$J = 6\text{ Hz}$ $J = 1,5\text{ Hz}$	H_c
4,50	t	$J = 6\text{ Hz}$	H_d
6,32-6,84	m	2	H_e
7,28	c	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



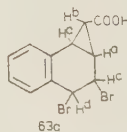
- b) Um die Umlagerung 65 → 67 zu verhindern, wurde zunächst die Doppelbindung der Carbonsäure 63 bromiert. Dazu wurden 7,0 g (38 mmol) Carbonsäure 63 in 200 ml CCl_4 tropfenweise mit 6,2 g (39 mmol) Brom in 10 ml CCl_4 versetzt. Nach Waschen mit Wasser und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 12,4 g 63a (m.p. 160°C).

IR (KBr)

3500-2500/1680/1440/1315/1305/1280/1215/1145/1095/
1015/ 955/ 890/ 785/ 760/ 730/ 670 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,62-2,98	m	2	H_a
3,10	t, $J = 4 \text{ Hz}$	1	H_b
5,49	m	1	H_c
5,96	t, $J = 1,5 \text{ Hz}$	1	H_d
7,18-7,64	c	4	H_{arom}



Die Carbonsäure wurde nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift ^{72a)} in das Säureazid überführt. Die anschließende Pyrolyse bei 110°C führte zwar zum Verschwinden der IR-Azid-Bande (2145 cm^{-1}), jedoch war weder eine Isocyanat-Bande zu beobachten, noch ließ sich ein einheitliches Produkt isolieren.

- c) Um die thermische Folgereaktion zu verhindern, wurde die Curtius-Umlagerung photochemisch ¹³⁹⁾ versucht. Dazu wurde das Säureazid 64 wie in 12.3.4. hergestellt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ether extrahiert. Der Ether wurde in der Kälte vollständig abgezogen, der Rückstand in 50 ml Methanol aufgenommen und im Ringgefäß nach Photolysemethode II (siehe 9.4.2.) bestrahlt.

Man erhielt einen uneinheitlichen Feststoff, der im Kernresonanz-Spektrum keine für das Carbamat zu erwartenden Signale zeigte.

12.4. Hydrierungsversuche zu Solvolysen von 58 in MeOH

58 wurde wie in 12.2.3. beschrieben in Methanol/Methanolat solvolysiert. Das Reaktionsprodukt wurde auf verschiedene Weise hydriert:

- Katalytisch: a) Platin auf Aktivkohle in Essigester
bzw. MeOH/MeO^-
b) Raney-Nickel in Essigester
c) PtO_2 in Essigester
d) Pd/BaSO_4 in Methanol
e) Palladium auf Aktivkohle in Essigester bzw. MeOH

Die Katalysatoren wurden dazu in den entsprechenden Lösungsmitteln aufgeschlämmt, mit der zu hydrierenden Substanz versetzt und mehrere Stunden in H_2 -Atmosphäre gerührt. Man erhielt die in 3.3.4. aufgeführten Produkte (neben weiteren, nicht identifizierten) in unterschiedlichen Verhältnissen.

Alternativ wurden zwei verschiedene Methoden der Diimin-Hydrierung versucht: zum einen durch Erzeugung von Diimin aus Hydrazin und Wasserstoffperoxid unter Kupfer(II)-Katalyse ⁹⁰⁾, zum anderen durch Erzeugung von Diimin aus Natrium-Diazodicarboxylat ¹⁵⁰⁾ und Essigsäure ^{91) 140)}. Während die Solvolyseprodukte durch die erste Methode unverändert blieben, wurden sie unter den Bedingungen der zweiten Methode zerstört.

13. Reaktionen und Synthesen zu 3.4.

=====

13.1. Synthese von 6-Chlor-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten 80

13.1.1. 7,7-Dichlorbenzo[a,c]bicyclo[4.1.0]heptan 78 ¹³⁶⁾

35,6 g (0,2 mol) Phenanthren 77 wurden in 400 ml Chloroform gelöst und mit 1 g (4,2 mmol) Triethyl-benzyl-ammoniumchlorid versetzt. Unter kräftigem Rühren tropfte man 200 ml 50%ige Natronlauge bei 0° C schnell zu. Es wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 400 ml Wasser verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und einrotiert. Der Rückstand (35 g = 70%) wurde über eine Kieselgel-Säule ("Lobar") chromatographiert (40 cm Kieselgel (25 - 45 µm), Laufmittel : Hexan + 10% Ether, Durchfluß-16 ml/min bei ca. 0,8 bar Überdruck). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand aus Ethanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

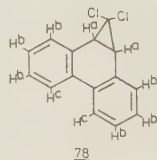
Ausbeute : 20 g (= 38%) m.p. 142° C (Lit. ¹³⁶⁾ : 144° C)

IR (CCl₄) ⁹³⁾ 136)

3080/3030/1495/1445/1270/1110/1030/ 950/ 935/ 915/ 840/
730 cm⁻¹

NMR (80 MHz/CDCl₃) ⁹³⁾ 136)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,42	s	2	H _a
7,18-7,60	c	6	H _b
7,90-8,16	c	2	H _c



13.1.2. 5,6-Dichlor-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten 79 ⁹²⁾

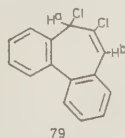
3,1 g (11,9 mmol) 78 wurden unter Vakuum in einer Glasampulle für zwei Stunden auf 160° C erhitzt. Die Ampulle wurde unter Feuchtigkeitsausschluß geöffnet.

IR (CDCl₃)

3060/2930/1730/1675/1440/1355/1250/1195/1025/ 840 cm⁻¹

NMR (80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
6,67	bs	1	H _a
7,0	d, J = 2Hz	1	H _b
7,3-7,9	c	8	H _{arom.}



13.1.3. 6-Chlor-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten 80

Das in 13.1.2. hergestellte Dichlorid 79 wurde in getrocknetem Tetrahydrofuran aufgenommen und zu einer Suspension von LiAlH₄ in THF (1,5facher Überschuß) getropft. Es wurde 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann in üblicher Weise aufgearbeitet. Man erhielt (2,2 g = 82%) Produkt 80 in einer Reinheit von 94%. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt einer HPLC-Trennung unterworfen:

HPLC (3/Acetonitril + 30% Wasser/ 5ml/min)

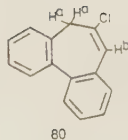
20,0 min 80 Reinheit (GC) : 99,4%

IR (Film)

3030/2990/2870/2550/1620/1470/1435/1420/1325/1200/1165/
1150/1090/1015/ 935/ 875/ 860/ 840/ 785/ 765/ 745/ 720/
710/ 695 cm⁻¹

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,44	s	2	H_a
6,73	s	1	H_b
7,20-7,80	c	8	$\text{H}_{\text{arom.}}$



13.2. Solvolysen von 80 in Alkohol und Alkoholat

13.2.1. Solvolyse von 80 in $\text{MeO}^-/\text{MeO-H}$

0,11 g (0,5 mmol) Chlordibenzocycloheptatrien 80 gab man bei 60° C zu einer 3,7-molaren Methanolat-Lösung in Methanol, hergestellt durch Auflösen von 1,04 g frisch geschnittenem Natrium in 14 ml absolutem Methanol (Schutzgas). Nach 24 Stunden wurde die Reaktion durch Wasserzugabe und Etherextraktion wie üblich aufgearbeit. Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels : 60 mg (= 55%).

AGC (1(210/160)

630"	<u>80</u>	6,1%
920"	<u>81</u>	93,4%
	sonstige	0,5%

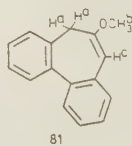
Das Hauptprodukt wurde chromatographisch abgetrennt:

HPLC (3/Acetonitril + 20% H_2O / 5ml/min)

10,5 min 81 Reinheit : 99,4%

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,22	s	2	H_a
3,68	s	3	H_b
5,65	s	1	H_c
7,11-7,78	c	8	$\text{H}_{\text{arom.}}$



13.2.2. Solvolyse von 80 in MeO⁻/MeO-D

0,16 g (0,7 mmol) 80 gab man bei 60° C zu einer 3,6 m Methanolat-Lösung in Methanol-d₁, hergestellt aus 1,07 g (46,5 mmol) Na und 14,9 ml MeO-D. Nach drei Stunden wurde die Reaktion beendet. Aufarbeitung wie 13.2.1.

AGC (1/210/160)

210"	?	0,2%
430"	<u>80-d</u>	65,8%
660"	?	0,1%
690"	<u>81-d</u>	33,9%

Das Gemisch wurde chromatographisch abgetrennt:

HPLC (3/Acetonitril + 30% H₂O/ 5ml/min)

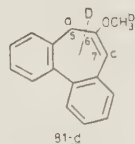
16,0 min	<u>81-d</u>	Reinheit (GC) : 93% (mit 6% <u>80-d</u>)
21,0 min	<u>80-d</u>	Reinheit (GC) : 99%

Spektroskopische Daten:

I. zu 81-d

¹H-NMR (80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,22	bs	0,44	H _a
3,68	s	3	H _b
5,65	s	0,82	H _c
7,11-7,78	c	8	H _{arom.}



²H-NMR:

Position : C5 C7
D-Anteil : 93% 7%

MS (12eV): D₀ D₁ D₂ D₃
 28 47 21 4

II. zu 80-d

$^2\text{H-NMR}$: Position : C5 C7
 D-Anteil : 87% 13%

MS (16eV) : D₀ D₁ D₂
 16 50 34

Ein analoger Ansatz (170 mg (0,75 mmol) 80 in 3,5 m MeO⁻/MeOH) wurde nach 6 Stunden gestoppt und ergab folgende Daten:

AGC (1/120/160° C)

430" 80-d 23,5%

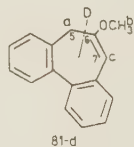
590" 81-d 76,5%

HPLC-Trennung wie oben.

I. Daten zu 81-d

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,22	bs	0,55	H _a
3,68	s	3	H _b
5,65	s	0,96	H _c
7,11-7,78	c	8	H _{arom.}



$^2\text{H-NMR}$: Position : C5 C7
 D-Anteil : 79% 21%

MS (12eV) :	D ₀	D ₁	D ₂	D ₃
	12	47	32	9

II. Daten zu 80-d

MS (15eV) :	D ₀	D ₁	D ₂
	17	51	32

13.3. Synthese von N-(Dibenzo[a,c]bicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-N-nitrosoharnstoff 82

13.3.1. Dibenzo[a,c]bicyclo[4.1.0]heptan-7-exo-carbonsäure 85^{96) 97)}

38,5 g (0,22 mol) Phenanthren 71 in 90 ml Cyclohexan wurden zunächst mit 0,4 g (4 mmol) Kupfer[I]chlorid ⁿ⁾, dann innerhalb von 6 Stunden tropfenweise mit 23 g (0,2 mol) Diazoessigsäureethylester (Herstellung siehe 12.3.1.) in 60 ml Cyclohexan versetzt. Nach der Zugabe wurde noch eine Stunde gerührt. Dann zog man das Cyclohexan am Rotavapor ab. Es wurde mit 17 g (0,3 mol) Kaliumhydroxid in 350 ml Ethanol versetzt und 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wurde das Ethanol abgezogen und der feste Rückstand in Wasser aufgenommen. Zur Entfernung von zurückgebliebenem Phenanthren wurde mehrfach mit Methylenchlorid gewaschen. Dann wurde die wässrige Phase mit Salzsäure versetzt und die ausgefallene Carbonsäure mit CH₂Cl₂ extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet und einrotiert. Der feste Rückstand konnte aus Dioxan umkristallisiert werden.

ⁿ⁾ Aktiviertes CuCl erhält man durch Waschen mit 1. verd. H₂SO₃ 2. Eisessig 3. Ethanol 4. Ether

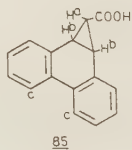
Ausbeute : 8,0 g 85 (= 17%) m.p. 293 - 294° C

IR (CDCl₃)

3740-3140/2960/1715/1425/1360/1250/1225/1120 cm⁻¹

NMR (80 MHz/CDCl₃) ⁹⁷⁾

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,12	t, J=4 Hz	1	H _a
3,22	d, J=4 Hz	2	H _b
7,17-7,65	c	6	H _c
7,90-8,18	c	2	H _{arom.}



13.3.2. N-(Dibenzo[a,c]bicyclo[4.1.0]hept-7-yl)harnstoff 88

Das Säureazid wurde nach einer allgemeinen Arbeitsvorschrift hergestellt ⁷²⁾:

5,0 g (21,2 mmol) Carbonsäure <u>85</u>	in 40ml Aceton
2,52g (24,9 mmol) Triethylamin	in 10ml Aceton
2,98g (27,4 mmol) Chlorameisensäureethylester	in 10ml Aceton
2,10g (32,4 mmol) Natriumazid	in 8ml Wasser

IR : 2145 cm⁻¹ (-N₃) / 1715 cm⁻¹ (C=O)

Die über Magnesiumsulfat getrocknete Lösung des Azids in Toluol wurde unter kräftigem Rühren in einen auf 110° C vorgeheizten Kolben getropft (Feuchtigkeitsausschluß!) Nach vollständiger Zugabe wurde noch bis zum Verschwinden der Azidbande (IR) erhitzt.

IR : 2270 cm⁻¹ (-N=C=O) / 1715 cm⁻¹ (C=O)

Die Isocyanat-Lösung wurde auf 0° C abgekühlt und während 3 Stunden Ammoniak (über KOH getrocknet) eingeleitet. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert.

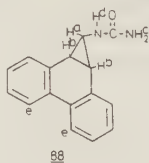
Ausbeute : 3,05 g 88 (=58%) m.p. 210 - 212° C

IR (KBr)

3560-3100/3070/3030/1660/1600 /1560/1455/1365/1350/1110/
1045/ 755/ 680 cm⁻¹

NMR (80 MHz/DMSO-d₆)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,78	q, J=3Hz	1	H _a
2,66	d, J=3Hz	2	H _b
5,48	bs	2	H _c
6,62	bd, J=3Hz	1	H _d
7,13-7,57	c	6	H _{arom}
7,91-8,16	c	2	H _e



13.3.3 N-(Dibenzo[a,c]bicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-N-nitroso- harnstoff 82

0,4 g (1,6 mmol) Harnstoff 88 in 5 ml Eisessig wurden bei Raumtemperatur portionsweise mit 0,12 g (1,7 mmol) Natriumnitrit versetzt. Nach vollständiger Zugabe ließ man noch 2 Stunden rühren, zog dann die Essigsäure im Ölpumpenvakuum ab und nahm den Rückstand in CH₂Cl₂ und Wasser auf. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und einrotiert. Das Produkt konnte aus CH₂Cl₂/Pentan umkristallisiert werden

Ausbeute : 0,2 g (= 45%) m.p. 189-192° C (Zers.)

IR (KBr)

3450/3270/3200/3130/3000/1725/1575/1495/1440/1395/1380/
1265/1230/1215/1110/1060/1030/1000/ 990/ 915/ 865/ 840/
740/ 715/ 680 cm^{-1}

13.4. Desaminierung von 82 in Methanol

0,55 g (23,9 mmol) frisch geschnittenes Natrium wurden in 12,9 ml absolutem Methanol unter Luft- und Feuchtheitsausschluß gelöst, wodurch man eine 2-molare Methanolat-Lösung erhielt. Zu der Lösung gab man bei Raumtemperatur portionsweise 100 mg (0,36 mmol) 82. Nach einer Stunde wurde Wasser zugegeben und mit Ether extrahiert.

AGC (4/200/170)

720"	?	5,3%
780"	?	1,4%
880"	?	0,4%
1480"	<u>89</u>	92,8%

Das Hauptprodukt wurde chromatographisch abgetrennt:

HPLC (3/Acetonitril + 30% H_2O / 4 ml/min)

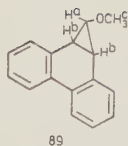
16,5 min 89

IR (Film)

3060/3010/2980/2930/2820/1485/1450/1400/1220/1165/1120/
1045/1010/ 925/ 890/ 750/ 730 cm^{-1}

NMR (400 MHz/ $\text{CCl}_4 + \text{C}_6\text{D}_6$)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,58	t	1	H_a
2,62	d	2	H_b
3,35	s	3	H_c
7,14	m	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$
7,30	m	2	$\text{H}_{\text{arom.}}$
7,79	m	2	$\text{H}_{\text{arom.}}$



$J_{a,b} = 2,2 \text{ Hz}$

14. Synthese der Vergleichssubstanzen

=====

14.1.1. 7-Ethoxy-7H-benzocyclohepten 31a ⁿⁿ⁾

Zur Aufschlammung von 9,15 g (3,9 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml absolutem Ether gab man schnell 1,0 (6,4 mmol) 4,5-Benzotropin 41 (Synthese siehe 10.1.), wobei die Reaktionslösung durch ein Kühlbad auf -10°C gehalten wurde. Man rührte genau 2 Minuten und zerstörte überschüssiges LiAlH_4 dann sofort durch Zugabe einer gesättigten, wässrigen Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung. Die Phasen wurden getrennt, die Etherphase wurde gewaschen, getrocknet (K_2CO_3) und einrotiert, wodurch man den Alkohol 90 erhält:

IR (Film)

3610-3120/3060/3020/2980/2870/1645/1485/1445/1385/1300/
1170/1110/1070/ 955/ 810/ 790/ 755/ 710/ 685 cm^{-1}

ⁿⁿ⁾ Herstellung analog zu der des Methylesters in Lit. 104.

Der Rohalkohol wurde zu einer Suspension von 0,16 g (6,7 mmol) NaH in Dimethylformamid gegeben und 30 Minuten gerührt. Danach gab man 3 g (19,2 mmol) Ethyljodid zu und rührte eine weitere halbe Stunde. Es wurde mit 75 ml Wasser versetzt und mit Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen über K_2CO_3 wurde das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand kurzwegdestilliert.

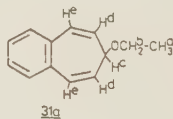
Ausbeute : 0,5 g (= 42%) Reinheit (GC) : 95%

IR (CCl_4)

3060/3020/2970/2880/1490/1450/1400/1310/1255/1185/1115/
1050/ 955/ 870/ 710/ 685/ 680 cm^{-1}

NMR (60 MHz/ CCl_4)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,15	t	3	H_a
3,43	q	2	H_b
3,77	m	1	H_c
5,68	dd	2	H_d
6,35	dd	2	H_e
4,82-7,40	c	4	H_{arom}



Ja,b= 7Hz
Jc,d= 4Hz
Jc,e= 2Hz
Jd,e=10Hz

14.1.2. 7-Methoxy-7H-benzocyclohepten 31b ¹⁰⁴⁾

Herstellung analog zu 14.1.1.:

0,5 g (3,2 mmol) 41 0,2 g (8,3 mmol) NaH
0,2 g (5,3 mmol) $LiAlH_4$ 1,8 g (12,7 mmol) MeJ

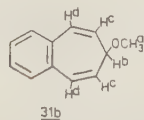
Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde kurzwegdestilliert.

IR (Film)

2990/2900/2790/1620/1430/1390/1310/1205/1185/1095/ 980/
790/ 740/ 685/ 665 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3) ¹⁰⁴⁾

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,39	s	3	H_a
3,99	m	1	H_b
5,95	dd	2	H_c
6,64	dd	2	H_d
7,10-7,48	c	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



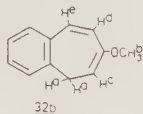
$J_{b,c} = 4\text{Hz}$
 $J_{b,d} = 2\text{Hz}$
 $J_{c,d} = 4\text{Hz}$

14.2. 7-Methoxy-5H-benzocyclohepten 32b ¹⁰⁵⁾

20 mg (0,1 mmol) 31b wurden in 0,1 ml 2,5 molarer-Methanolat-Lösung gelöst und in einer verschlossenen Ampulle 4 Tage auf 100° C erhitzt. Man gab das Reaktionsgemisch in Wasser und extrahierte mit Ether. Das Produkt wurde kurzwegdestilliert (Reinheit 87%).

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,09	d	2	H_a
3,54	s	3	H_b
4,89	dt	1	H_c
6,35	dd	1	H_d
7,07	d	5	H_c
7,10-7,37	d		$\text{H}_{\text{arom.}}$



$J_{a,c} = 7,5\text{Hz}$
 $J_{c,d} = 2\text{Hz}$
 $J_{d,e} = 12\text{Hz}$

IR (CDCl₃)

3020/2950/2840/1645/1600/1445/1425/1325/1235/1155/1020 cm⁻¹

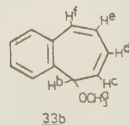
14.3. 5-Methoxy-5H-benzocyclohepten 33b ¹⁰⁵⁾

Zu 0,6 g (2,3 mmol) Triphenylcarbinol gab man unter Eiskühlung 0,4 ml 50%ige Tetrafluoroborsäure. Man ließ auf Raumtemperatur kommen und setzte 0,3 g (2,1 mmol) 5H-Benzocyclohepten 47 zu (Herstellung siehe 14.6.). Nach 30 Minuten wurde mit trockenem Ether verrührt und im Eisbad abgekühlt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und mit Ether gewaschen. Man erhielt 0,4 g Benzotropylium-tetrafluoroborat 30a (= 80%) ¹⁰⁶⁾.

0,4 g (17,4 mmol) Natrium wurden in 30 ml Ethanol gelöst. Dazu gab man langsam und portionsweise das hergestellte 30a. Man rührte noch eine halbe Stunde, setzte dann Wasser zu und extrahierte mit Pentan. Nach Einrotieren wurde der Rückstand kurzwegdestilliert.
Ausbeute : 0,2 g (= 60%)

NMR (80 MHz/CDCl₃) ¹⁰⁴⁾

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,47	s	3	H _a
4,13	d	1	H _b
5,84	m	1	H _c
6,12	m	1	H _d
6,58	dd	1	H _e
7,20	d	1	H _f
7,28-7,61	c	4	H _{arom.}



J_{b,c} = 4,5 Hz
J_{c,d} = 10 Hz
J_{d,e} = 5 Hz
J_{e,f} = 11 Hz

IR (Film)

3000/2960/2900/2800/1575/1470/1445/1365/1320/1215/1190/
1165/1150/1110/1085/ 985/ 880/ 820/ 785/ 770/ 750/ 740/
685 cm^{-1}

14.4. 9-Methoxy-5H-benzocyclohepten 34b

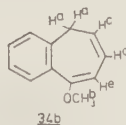
40 mg (0,23 mmol) 33b wurden in 0,6 ml einer 2,5-molaren Methanolat-Lösung in Methanol gelöst. Die Lösung wurde in eine Glasampulle eingeschmolzen und 10 Tage auf 80-100° C erwärmt. Zu der Lösung gab man anschließend Wasser, extrahierte mit Ether und zog das Lösungsmittel ab. Das Produkt wurde kurzwegdestilliert (Reinheit : 90%).

IR (CDCl_3)

3030/2960/2840/1635/1600/1565/1445/1320/1230/1170/1135/
1105/1050/ 990/ 830 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,06	d, $J=6,5\text{Hz}$	2	H_a
3,86	s	3	H_b
5,50-5,85	m	2	H_c
6,11	dd, $J=9\text{Hz}$ $J=6\text{Hz}$	1	H_d
7,10-7,85	c	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



14.5.1. 2-Naphthylmethyl-ethylether 44a

Zu 3 g Natriumhydrid-Dispersion (55 - 60% in Öl = 68,7 mmol NaH), die mit THF oelfrei gewaschen wurde, gab man 2 g (12,7 mmol) 2-Naphthylmethanol in 100 ml trockenem Tetra-

hydrofuran. Nachdem 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt worden war, gab man 7,8 g (50 mmol) Ethyljodid zu und ließ über Nacht rühren. Überschüssiges Natriumhydrid wurde mit Wasser zerstört, dann wurde mit Ether extrahiert, gewaschen, getrocknet und einrotiert.

Ausbeute : 2 g (= 85%)

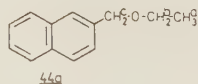
Das Produkt wurde durch präparative Gaschromatographie abgetrennt:

PGC (3/270/145/150/He 160 ml/min)

43,0 min 44a Reinheit (GC) : 99,5%

NMR (60 MHz/CCl₄)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,20	t, J=7 Hz	3	H _a
3,40	q, J=7 Hz	2	H _b
4,48	s	2	H _c
7,1-7,77	c	7	H _{arom.}



IR (Film)

3060/2980/2940/2870/1810/1515/1450/1385/1350/1270/1180/
1110/1030/ 900/ 865/ 825/ 825/ 760 cm⁻¹

14.5.2. 2-Naphthylmethyl-methylether 44b

Durchführung wie unter 14.5.1.

1g (6,3 mmol) β-Naphthylmethanol

1g NaH-Dispersion (55% in Öl = 22,9 mmol NaH)

4,3 g (30,3 mmol) Methyljodid

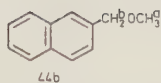
Das Reaktionsgemisch wurde bei 40° C über Nacht gerührt.

PGC (3/170/145/150/165 ml/min)

27,0 min 44b

NMR (60 MHz/CCl₄)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,27	s	3	H _a
4,44	s	2	H _b
7,10-7,74	c	7	H _{arom.}



14.5.3. 1-Naphthylmethyl-ethylether 45a

Durchführung wie unter 14.5.1.

0,7 g (4,4 mmol) 1-Naphthylmethanol

0,5 g NaH-Dispersion (55% in Öl = 11,5 mmol)

2,5 g (16,0 mmol) Ethyljodid

Ausbeute : 0.65 g (=80%)

PGC (2/200/180/190/ N₂ 180 ml/min)

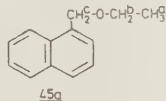
17,0 min 45a

IR (Film)

3050/2980/2940/2870/1605/1520/1495/1455/1405/1385/1365/
1340/1275/1240/1175/1125/1105/1085/1025/ 805/ 785 min⁻¹

NMR (60 MHz/CCl₄)^{147e)}

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,17	t, J= 7Hz	3	H _a
3,43	q, J= 7Hz	2	H _b
4,78	s	2	H _c
7,10-8,12	c	7	H _{arom.}



14.5.4. 1-Naphthylmethyl-methylether 45

Durchführung wie 14.5.2.

1 g (6,3 mmol α -Naphthylmethanol

1 g NaH-Dispersion (55% in Öl = 22,9 mmol NaH)

4,3 g (30,3 mmol) Methyljodid

PGC (2/180/150/160/ He 180 ml/min)

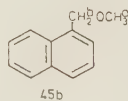
18,0 min 45b Reinheit (GC) : 97,5%

IR (Film)

3060/2990/2930/2880/2830/1600/1515/1460/1390/1200/1175/
1110 (breit)/1080/ 965/ 805/ 785 cm^{-1}

NMR (60 MHz/ CCl_4)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,75	s	3	H_a
4,73	s	2	H_b
8,10-7,03	c	7	$\text{H}_{\text{arom.}}$



14.6. 5H-Benzocyclohepten 47
=====

14.6.1. Benzonorbornen 94 ¹⁰⁷⁾-----

Zur Lösung von 64,4 g (0,55 mol) iso-Amylnitrit in 800 ml CH_2Cl_2 tropfte man unter Rückfluß die Lösung von 68,5 g (0,5 mol) Anthranilsäure und 46,0 g (0,7 mol) Cyclopentadien in 320 ml reinem Aceton, wobei starke Gasentwicklung zu beobachten war. Anschließend wurde noch 5 Stunden unter Rückfluß gerührt. Dann zog man die Lösungsmittel ab, versetzte mit 750 ml Ether und 500 ml gesättigter Natrium-

hydrogencarbonat-Lösung und ließ einige Zeit rühren. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und einrotiert. Das Rohprodukt wurde über eine Vigreux-Kolonne (20 cm) fraktioniert.

Ausbeute : 19,4 g (=27%) b.p. 60-75° C / 5 mm

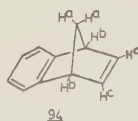
Für analytische Zwecke wurde eine Probe gaschromatographisch abgetrennt:

PGC (2/170/150/160/180 ml/min)

5,0 min 94

NMR (60 MHz/ CCl_4)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,17	c	2	H_a
3,70	m	2	H_b
6,43-7,1	c	6	$\text{H}_{\text{arom.}} + \text{H}_c$



14.6.2. 5H-Benzocyclohepten 47 ¹⁰⁸⁾

In einem vertikalen Röhrenofen wurde ein Quarzrohr (Höhe : 20 cm; gefüllt mit Quarzringen) auf ca. 500° C aufgeheizt. Bei leichtem Unterdruck (Minipumpe) wurde ein langsamer Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Benzonorbornen 94 wurde als 10%ige Lösung in Benzol auf die Säule getropft. Die Produkt konnte man in einer nachgeschalteten Kühlfalle (-78° C) ausfrieren.

Aus 10g Benzonorbornadien 94 erhielt man so in 69%iger Ausbeute 5H-Benzocyclohepten 47, das gaschromatographisch aus dem Produktgemisch abgetrennt wurde.

PGC (2/170/150/155/He 160ml/min)

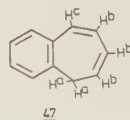
15,0 min 47 Reinheit (GC) : 97%

IR (Film)

3060/3020/2960/2880/2840/1595/1495/1460/1380/1330/1285/
1230/1180/1110/1045/1020/ 950/ 890/ 830/ 800/ 775/ 755/
725/ 695 cm^{-1}

NMR (60 MHz/ CCl_4)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,85	d, $J=6\text{Hz}$	2	H_a
5,25-6,42	c	3	H_b
6,68-7,18	c	5	$\text{H}_c + \text{H}_{\text{arom.}}$



14.7.1. 4,5-Benzocycloheptyl-methylether 73

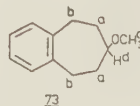
0,7 g (4,4 mmol) 4,5-Benzocycloheptanon 39 (Herstellung siehe 10.1.3.) wurden in üblicher Weise mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether (vgl. z.B. 13.1.3.) reduziert. Das entstehende Produkt wurde wie in 14.5.1. zum Methylether umgesetzt (0,3 g (12,5 mmol) NaH / 2,3 g (16,2 mmol MeJ).
Ausbeute : 0,5 g (= 65%)

PGC (3/170/140/150/ N_2 160 ml/min)

17,0 min 73 Reinheit (GC) : 99,3%

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,42-2,22	c	4	H_a
2,38-3,22	m	4	H_b
3,43	s		H_c
3,47	m	4	H_d
7,14	s	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



IR (Film)

3050/3005/2910/2840/1490/1445/1355/1285/1250/1205/1175/
1090/1015/ 975/ 935/ 905/ 865/ 800/ 745/ 705 cm⁻¹

14.7.2. 2,3-Benzocycloheptyl-methylether 71

Herstellung wie in 14.7.1.:

0,8 g (5 mmol) Benzosuberone 50 (Herstellung siehe 11.1.5.)

2facher Überschuß an LiAlH₄ in Ether

0,35 g (14,6 mmol) Natriumhydrid

2,6 g (18,3 mmol) Methyljodid

Ausbeute: 0,55 g (= 63%)

PGC (3/170/140/150/N₂ 160 ml/min)

12,0 min 71 Reinheit (GC) : 98,2%

14.8. 3,4-Benzocycloheptylmethylether 72 ¹⁰⁹⁾

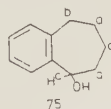
14.8.1. Benzosuberol 75 ¹⁰⁹⁾

2,5 g (15,6 mmol) Benzosuberone 50 (siehe 11.1.5.) wurden
mit einem Überschuß an LiAlH₄ in Ether reduziert und in
üblicher Weise aufgearbeitet.

Ausbeute : 2,2 g (= 87%)

NMR (80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,35-2,20	c	6	H _a
2,50-3,15	c	2	H _b
4,84-5,06	c	1	H _c
7,06-7,55	c	4	H _{arom.}



IR (CCl₄)

3620-3180/3045/3000/2910/2840/1480/1445/1095/1040/ 980 cm⁻¹

14.8.2. Benzosuberene 95 ¹⁰⁹⁾

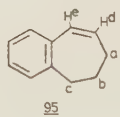
2,1 g (12,9 mmol) 75 wurden analog zu 12.1.3. auf Al₂O₃ bei 240° C dehydratisiert.

Ausbeute : 1,75 g (= 94%) Reinheit (GC) : 96,5%

IR (Film)

3040/3000/2910/2870/1485/1445/1425/1360/1285/1255/1170/
1150/1100/1030/ 930/ 815/ 775/ 735 cm⁻¹

NMR (80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung	
1,78-2,14	c	2	H _a	 95
2,27-2,58	c	2	H _b	
2,75-2,95	c	2	H _c	
5,90	dt	1	H _d	
6,44	dt	1	H _e	
7,15	c	4	H _{arom.}	Je,d = 11,5 Hz Je,a = 2 Hz Ja,d = 4,3 Hz

14.8.3. Oxiran 96 ¹⁰⁹⁾

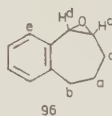
1,3 g (9,0 mmol) Olefin 95 in 65 ml Methylenchlorid wurden zunächst mit 3,0 g (28 mmol) Natriumcarbonat und dann portionsweise bei 0° bis -5° C mit 2,2 g (10,8 mmol) 85%iger m-Chlorperbenzoesäure versetzt. Es wurde vier Stunden nachgerührt (0° C), dann mit CH₂Cl₂ verdünnt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und einrotiert. Der Rück-

stand wurde kurzwegdestilliert.

Ausbeute : 1,04 g (= 72%) Reinheit (GC) : 90%

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,45-2,32	c	4	H_a
2,62-2,98	c	2	H_b
3,31-3,53	m	1	H_c
4,03	d, $J=4\text{Hz}$	1	H_d
6,97-7,35	c	3	$\text{H}_{\text{arom.}}$
7,39-7,62	c	1	H_e



IR (Film)

3000/2920/2850/1730/1705/1600/1490/1450/1420/1390/1360/
1285/1255/1210/1190/1165/1050/1015/ 980/ 930(910/ 890/
840/ 775/ 745/ 720 cm^{-1}

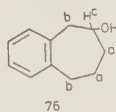
14.8.4. 3,4-Benzocycloheptanol 76 ¹⁰⁹⁾

1,0 g (6,25 mmol) 96 wurden in 50 ml Ether mit einem Überschuß an LiAlH_4 reduziert (12 h Rückfluß). Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man eine ölige Flüssigkeit.

Ausbeute : 0,7 g (= 69%)

NMR (60 MHz/ CCl_4)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,37-2,20	c	4	H_a
2,53-3,00	m	4	H_b
3,27-3,52	m	1	H_c
6,87	bs	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



IR (Film)

3600-3100/3050/3010/2910/2840/1490/1445/1355/1250/1195/
1105/1075/1035/1015/ 920/ 870/ 840/ 805/ 745/ 720 cm^{-1}

14.8.5. 3,4-Benzocycloheptyl-methylether 72

Aus Alkohol 76 wurde in einer Williamson-Synthese ^{72b)}
der Ether 72 hergestellt.

0,47 g (2,9 mmol) 76 in 15 ml abs. THF

0,2 g (8,3 mmol) NaH / 1,5 g (10,6 mmol) MeJ

Ausbeute: 0,35 g (= 69%)

PGC (3/170/140/150/ N_2 160 ml/min)

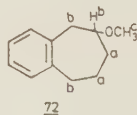
13,0 min 72 Reinheit (GC) : 98,4%

IR (Film)

3040/3000/2910/2840/2800/1485/1445/1370/1350/1250/1185/
1085/1050/ 975/ 910/ 860/ 745/ 720 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,30-2,38	c	4	H_a
2,68-3,38	c	5	H_b
3,41	s	3	H_c
7,14	s	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



14.9. 7-Methoxy-2,3-benzobicyclo[4.1.0]heptan
70a (exo) / 70b (endo) ¹¹⁰⁾

14.9.1. Methylolithium

8 g (1,14 mmol) Lithium wurden in 500 ml trockenem Ether unter Luftausschluß vorgelegt. Dazu tropfte man 82 g (0,5 mol) Methyljodid, wobei man zunächst ca. 3 g zugab und den Start der Reaktion abwartete. Danach wurde das Methyljodid so schnell zugetropft, daß die Lösung schwach refluxierte. Nach der Zugabe rührte man noch 1 Stunde, dann ließ man die Feststoffe absinken und filtrierte die Lösung über Glaswolle. Man erhielt eine 0,75 molare MeLi-Lösung. (Der Gehalt der MeLi-Lösung kann durch Titration mit eingestellter n-Butanol-Lösung in Benzol (Indikator:Phenanthrolin) bestimmt werden.)

14.9.2. 7-Methoxy-2,3-benzobicyclo[4.1.0]heptan 70

42 g (0,323 mol) 1,2-Dihydronaphthalin 56 (Herstellung von 56 siehe 12.1.3.) und 12 g (0,1 mol) Dichlormethylmethylether wurden unter kräftigem Rühren mit 250 ml 0,75 molarer MeLi-Lösung versetzt (CH_3Li -Lösung muß aus CH_3I und Li hergestellt werden ^{110a)}).

Man ließ über Nacht rühren, gab Wasser zu und extrahierte mit Ether. Der Ether wurde abgezogen und das nicht umgesetzte 1,2-Dihydronaphthalin über eine Vigreux-Kolonne weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert. Man erhielt 4,4 g Produkt folgender Zusammensetzung:

AGC (5/290/140)

390"	<u>56</u>	4,8%
490"	?	1,5%
800"	<u>70b</u>	33,6%
940"	<u>70a</u>	57,6%
	sonstige	2,5%

Die Isomeren wurden durch HPLC getrennt.

HPLC (2/Hexan + 3% Ether / 5 ml/min)

14,5 min	<u>70a</u>
20,0 min	<u>70b</u>

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden die jeweiligen Isomeren durch PGC nachgereinigt.

PGC (4/190/150/170/N₂ 160 ml/min)

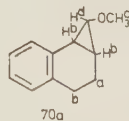
4,1 min	<u>70b</u>	Reinheit (GC) : 99%
5,5 min	<u>70a</u>	Reinheit (GC) : 99%

Spektroskopische Daten:

I. 70a

NMR (80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,38-1,90	c	2	H _a
1,97-2,86	m	4	H _b
3,39	s	4	H _c
3,41	m		H _d
6,95-7,45	c	4	H _{arom.}



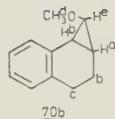
IR (Film)

3000/2960/2910/2840/2800/1600/1570/1485/1455/1405/
1330/1290/1260/1210/1165/1120/1030/1000/ 930/ 890/
850/ 805/ 785/ 745/ 720 cm⁻¹

II. 70b

NMR (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
1,33-1,75	m	1	H_a
1,80-2,45	m	3	H_b
2,60-3,05	c	2	H_c
3,19	s	3	H_d
3,55	t, $J=6,5\text{Hz}$	1	H_e
7,05-7,45	c	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



IR (CDCl_3)

3040/3000/2910/2840/2810/1595/1570/1485/1455/1425/
1400/1354/1330/1270/1235/1215/1175/1095/1045/ 995/
955/ 780 cm^{-1}

15. Reaktionen und Synthesen zu 6.1.

=====

15.1. Herstellung von Diazoinden 98

15.1.1. p-Toluolsulfonylazid ¹¹²⁾

In einem 1-l-Zweihalskolben mit KPG-Rührer wurde eine Suspension von 95 g (0,5 mol) p-Toluolsulfochlorid in 700 ml trockenem Ethanol vorgelegt. Unter Eiskühlung tropfte man 36 g (0,55 mol) NaN_3 in 110 ml Wasser zu und rührte noch zwei Stunden bei gleicher Temperatur. Das Gemisch wurde dann zu 1,4 l Eiswasser gegeben und das ausgefallene Tosylazid abgenutscht. Man wusch mit Wasser, nahm das Produkt in 600 ml Ether auf und trocknete über $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man

84,6 g Produkt (= 93%).

IR (CCl₄)

3270/3060/2930/2340/2130/1600/1500/1455/1375/1355/1190/
1090/1020/ 820/ 755 cm⁻¹

15.1.2. Diazoinden 98 ¹¹⁴⁾

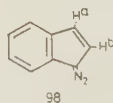
63 g (0,534 mol) käufliches Inden (92%ig) in 100 ml Diethylamin wurden bei 0° C mit 98,8 g (0,54 mol) Tosylazid versetzt und bei gleicher Temperatur drei Tage gerührt. Zu der rotbraunen Reaktionsmischung gab man 250 ml Wasser, extrahierte portionsweise mit 1100 ml Petrolether (40-80° C), wusch mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Die Lösung wurde im Kühlschrank aufbewahrt; es fiel Diethylamin-p-Toluolsulfonat aus, das abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde am Rotavapor eingeeengt und portionsweise über eine Zinkeapparatur im Ölpumpenvakuum destilliert (Schuttscheibe! Das Gemisch sollte nicht über 150° C erhitzt werden! ¹¹⁵⁾). Die Fraktion bei 60-65° C / 0,1 mm ergab 11,0 g (= 14,5%) 98 ¹¹⁵⁾.

IR (CCl₄)

3969/2030 (=N₂)/1460/ 1430 /1360/1310/1220/1210/1115/
1070/1040/ 865/ 700 cm⁻¹

NMR (60 MHz/CCl₄)

/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
6,15	d, J=5,5 Hz	1	H _a
6,73	d, J=5,5 Hz	1	H _b
6,86-7,42	c	4	H _{arom.}



Die Diazoverbindung 98 ist gegenüber GC-Bedingungen stabil:
AGC (6/160/100)

1550"	<u>98</u>	98%
-------	-----------	-----

15.2. Photolysen von Diazoinden 98

15.2.1. Photolyse von Diazoinden 98 in Methanol

1,1 g (7,75 mmol) Diazoinden 98 in 50 ml absolutem Methanol wurden in einem Ringgefäß (Pyrex) 90 Minuten bestrahlt (Photolysemethode II; 9.4.2.). Nach beendeter Reaktion (entwickeltes N₂-Volumen : 183 ml; theoretisch:186 ml) wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum kurzwegdestilliert.

AGC (6/150/100)

490"	<u>97</u>	3,7%
880"	<u>100</u>	58,8%
1370"	<u>101</u>	32,7%
1870"	?	4,8%

Die beiden Hauptprodukte wurden gaschromatographisch isoliert:

PGC (3/150/120/130/ He 170 ml/min)

12,0 min	<u>100</u>	Reinheit (GC) : 96,6%
22,5 min	<u>101</u>	Reinheit (GC) : 85% mit 10% <u>100</u>

Spektroskopische Daten ¹⁴¹⁾:

I. zu 100:

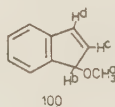
IR (CDCl₃)

3060/2980/2920/2820/1460/1380/1330/1220/1200/1170/

1080 cm⁻¹

NMR (80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,28	s	3	H _a
5,10	c	1	H _b
6,45	dd	1	H _c
6,84	m	1	H _d
7,28	c	4	H _{arom.}



J_{b,c} = 2 Hz
J_{c,d} = 5,5 Hz

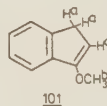
II. zu 101:

IR (CDCl₃)

3060/2930/1700/1600/1450/1440/1360/1270/1220/1080 cm⁻¹

NMR (80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,30	d	2	H _a
3,86	s	3	H _b
5,27	t	1	H _c
7,15-7,58	c	4	H _{arom.}



J_{a,c} = 2,2 Hz

Eine Isomerisierung der Ether unter Bedingungen der präparativen oder analytischen Gaschromatographie konnte durch Tests mit den reinen Substanzen 100 und 101 ausgeschlossen werden.

15.2.2. Photolyse von Diazoinden 98 in Methanol-d₁

1,0 g (7,0 mmol) Diazoinden wurden in 50 ml Methanol-d₁ (> 99,5%; Deuterierungsgrad mind: 99%) gelöst und im Ringgefäß nach Photolysemethode II (siehe 9.4.2.) 90 Min. bestrahlt. Aufarbeitung wie 15.2.1.

AGC (6/150/100)

490"	<u>97</u>	3,2%
850"	?	0,7%
880"	<u>100-d</u>	46,5%
1370"	<u>101-d</u>	48,2%
1880"	?	1,4%

Die Hauptprodukte wurden gaschromatographisch isoliert:

PGC (3/150/102/130/ He 150 ml/min)

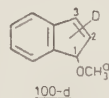
13,0 min	<u>100-d</u>	Reinheit (GC) : 99,2%
24,0 min	<u>101-d</u>	Reinheit (GC) : 96,0%

Spektroskopische Daten:

I. zu 100-d:

¹H-NMR (80 MHz/CDCl₃)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,28	s	3	H _a
5,10	c	0,08	H(1)
6,45	d, J=5,5 Hz	1	H(2)
6,84	d, J=5,5 Hz	0,9	H(3)
7,28	c	4	H _{arom.}



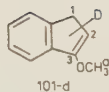
²H-NMR : siehe Tabelle XIX in 6.1.2.2.

MS (15eV) : siehe Tabelle XVIII in 6.1.2.2.

II. zu 101-d:

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz/ CDCl_3)

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
3,30	s	1,1	H(1)
3,86	s	3	H_a
5,27	d, $J=2,2$ Hz	0,93	H(2)
7,15-7,58	c	4	$\text{H}_{\text{arom.}}$



$^2\text{H-NMR}$: siehe Tabelle XIX in 6.1.2.2.

MS (13eV) : siehe Tabelle XVIII in 6.1.2.2.

15.2.3. Photolyse von 98 in Methanol ($\lambda > 355$ nm)

0,5 g (3,5 mmol) Diazoinden 98 wurden in 50 ml absolutem Methanol gelöst und für 20 Stunden nach Photolysemethode I. (siehe 9.4.1.) bestrahlt.

AGC (6/150/100)

490"	<u>97</u>	2,9%
980"	<u>100</u>	56,3%
1370"	<u>101</u>	31,3%
1460"	<u>98</u>	5,7%
1850"	?	3,7%

15.3. Isomerisierung der Ether 100/101

80 mg (0,55 mmol) eines Gemisches aus 87% 100 und 13% 101 (gewonnen wie in 15.2.1.) wurden in 10 ml absolutem Methanol gelöst und den Photolysebedingungen nach Methode II. (siehe 9.4.2.) ausgesetzt. Die Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit gibt Tabelle XVI in Abschnitt 6.1.2.1. - AGC (6/150/100)

16. Reaktionen und Synthesen zu 6.2.
=====

16.1. Synthese von Phenalenon-Tosylhydrazon 104

16.1.1. Phenalenon 103 ¹²¹⁾-----

In einem 4-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Kontaktinnenthermometer mischte man zunächst 460 ml Wasser und 675 ml konz. Schwefelsäure. Dazu gab man 250 g (1,1 mol) Natrium-3-nitrobenzolsulfonat und anschließend 500 g (5,4 mol) Glycerin, woraufhin kurzzeitig ein heftiges Aufschäumen einsetzte. Man setzte 200 g (1,38 mol) β -Naphthol zu und erwärmte die Mischung unter kräftigem Rühren auf 130° C. Die Heizquelle wurde entfernt. Die Innentemperatur stieg dann noch um einige Grade und blieb für etwa 30 Minuten konstant. Die Innentemperatur wurde noch etwa 30 Minuten auf 130 - 140° C gehalten (Heizpilz). Anschließend gab man die Reaktionsmischung in Eiswasser, ließ einige Zeit stehen und dekantierte die wässrige Lösung ab. Der schwarze, zähe Rückstand wurde portionsweise mit insgesamt 2,5 l Benzol aufgekocht und im Scheidetrichter vom mitgezogenen Wasser getrennt. Die Benzollösung wurde mit $MgSO_4$ unter Zusatz von Aktivkohle getrocknet und dann einrotiert. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute : 36 g (= 15%) bei 160° C / 0,1 mm

Der gelbe Feststoff wurde aus Petrolether/Benzol (60:40) umkristallisiert.

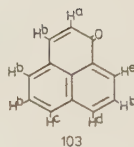
m.p. 155° C (Lit. ¹²¹⁾ : 154,4-155,5° C)

IR (KBr)

3040/1650/1630/1585/1400/1360/1290/1240/ 960/ 830/ 775 cm^{-1}

NMR (80 MHz/ CDCl_3) ¹⁴²⁾

δ/ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
6,67	d, $J=10\text{Hz}$	1	H_a
7,32-7,81	c	4	H_b
7,96	dd, $J=8\text{Hz}$ $J=2\text{Hz}$	1	H_c
8,13	dd, $J=8\text{Hz}$ $J=1,5\text{Hz}$	1	H_d
8,58	dd, $J=7,5\text{Hz}$ $J=1,5\text{Hz}$	1	H_e



16.1.2. Phenalenon-Tosylhydrazon 104 ¹²³⁾

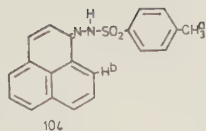
3,6 g (20 mmol) Phenalenon und 3,72 g (20 mmol) Tosylhydrazid wurden in 100 ml Ethanol mit 1 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach etwa 30 Minuten begann aus der klaren Lösung ein Feststoff auszufallen. Zur weiteren Fällung wurde über Nacht im Kühlschrank belassen. Der Feststoff wurde abfiltriert und aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute : 1,95 g (= 28%) m.p. : 179° C
(Lit.: 180-182° C ¹²³⁾)

Die Versuchsvorschrift entspricht der Literaturvorlage ¹²³⁾. Das Umkristallisieren aus Dioxan führte nicht zu einer Erhöhung des Schmelzpunkts. In einem nicht reproduzierbaren Ansatz gelang es, durch Verwendung von Methanol als Lösungsmittel und Zugabe nur sehr geringer Säuremenge ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 182-183° C zu erhalten. Die Ausbeute dieses Ansatzes betrug jedoch nur 16%.

NMR (80 MHz/Aceton- d_6)

δ /ppm	Signalform	Integral	Zuordnung
2,39	s	3	H _a
6,97-8,04	c	11	
8,44	dd, J=6Hz J=1Hz	1	H _b



IR (KBr)

3600-3340/3180/3060/1605/1585/1525/1435/1410/1335/1320/
1235/1190/1170/1095/1080/1065/ 925/ 840/ 815/ 805/ 790/
775/ 755/ 705/ 680 cm^{-1}

16.2. Photolysen von 104 in Methanol/Methanolat

0,5 g (1,4 mmol) Tosylhydrazon wurden in 20 ml absolutem Methanol, dem 1,2 ml einer 3,0-molaren MeO^- -Lösung zugesetzt (= 3,6 mmol MeO^-) worden waren, gelöst und im Ringgefäß nach Photolysemethode II (siehe 9.4.2.) für 3 Stunden bestrahlt.

Aufarbeitung 15.2.1.

Das 1H -NMR-Spektrum zeigte kein Signal, das auf einen Ether im Produktgemisch schließen ließ.

AGC (7/220/180)

1250"	?	9,6%
2370"	?	3,0%
5060"	<u>103</u>	87,4%

Ein weiterer Versuch wurde unter anderen Photolysebedingungen durchgeführt:

Eine Mischung von 0,3 g (0,86 mmol) 104, 240 ml absolutes Methanol und 1,2 ml 4,0-molare-Methanolat-Lösung (= 4,8 mmol) wurden nach Photolysemethode I. (siehe 9.4.1.) 12 Stunden bestrahlt. Aufarbeitung wie 15.2.1.

Das NMR-Spektrum des Produktgemisches zeigte kein Signal eines Methylethers.

AGC (8/220/180)

640"	?	1,1%
1920"	<u>103</u>	98,9%

Anhang

Verwendete Abkürzungen

abs.	absolut	MHz	Megahertz
AGC	analytische Gaschroma-	min	Minute
	tographie	m.p.	Schmelzpunkt
arom.	aromatisch	MS	Massenspektroskopie
b	breit	NMR	Kernresonanzspektros-
b.p.	Siedepunkt		kopie
c	complex	PGC	präparative Gaschro-
d	Dublett (NMR) bzw.		matographie
	Tage (Zeitangaben)	quant.	quantitativ
dd	doppeltes Dublett	RT	Raumtemperatur
DMF	Dimethylformamid	s	Singulett
DMSO	Dimethylsulfoxid	THF	Tetrahydrofuran
Et	Ethyl	t _R	Retentionszeit
GC	Gaschromatographie	Ts	p-Toluolsulfonyl
h	Stunden		(= Tosyl)
HPLC	Hochdruckflüssigkeits-	Zers.	Zersetzung
	chromatographie		
Hz	Hertz		
IR	Infrarot-Spektroskopie		
J	Kopplungskonstante		
konz.	konzentriert		
Me	Methyl		

Literaturverzeichnis und Anmerkungen

Für die Literaturangaben wurden folgende Abkürzungen verwendet:

JACS - Journal of the American Chemical Society
JCS - Journal of the Chemical Society
JOC - Journal of Organic Chemistry
THL - Tetrahedron Letters

1. W. Kirmse, Carbene, Carbenoide, Carbenanaloge, Verlag Chemie, Weinheim 1969
2. W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, New York 1971
 - a) *ibid.*, S. 423
 - b) *ibid.*, S. 209
3. D. Bethell, A.R. Newall, D. Whittaker, JCS(B), 1971, 23
4. W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. 666, 9 (1963)
5. F.P. Tise, D.J. Kropp, Organic Photochemistry, Vol. 4, S.94, Eds. A. Padwa/M. Dekker, New York 1979
6. W. Kirmse, C. Pham Van, P.G. Henning, JACS 105, 1695 (1983)
7. W.M. Jones, U.H. Brinker in Pericyclic Reactions, Vol. I Eds A.P. Marchand/R.E. Lehr, Academic Press, New York 1977 - a) S. 159 b) S. 143 ff
8. L. Skattebøl, Tetrahedron 23, 1107 (1967)
L. Skattebøl, Chem. Ind. 1962, 2146
9. J.B. Lambert, R.B. Finzel, C.A. Belec, JACS 102, 3281 (1980)
- 10.a. W. Kirmse, H. Jendralla, Chem. Ber. 111, 1873 (1978)
b. K.H. Holm, L. Skattebøl, JACS 99, 5480 (1977)
11. R. Gleiter, R. Hoffmann, JACS 90, 5457 (1968)
12. W. Kirmse, U. Richarz, a) Chem. Ber. 111, 1883 (1978)
b) Chem. Ber. 111, 1985 (1978)

- 13.a. R. Hoffmann, JACS 86, 1259 (1964)
b. J. Alberti, R. Siegfried, W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1605
14. Zur Elektrophilie/Nucleophilie von Carbenen siehe z.B. Lit. 11., 15., 19., 20.
15. W.W. Schoeller, U.H. Brinker, Z. Naturforsch. 35b, 475 (1980)
16. W. Spaleck, Dissertation Bochum 1981
- 17.a. A. Padwa, Acc. Chem. Res. 12, 310 (1979)
b. W. Kirmse, L. Ruetz, Ann. Chem. 726, 30 (1969)
18. Interessant sind in diesem Zusammenhang ambiphile Carbene, die durch Substituenten mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen, vgl.: R.A. Moss, M. Fedorynski, W.-C. Schieh, JACS 101, 4736 (1979); R.W. Saalfrank, W. Paul, H. Liebenow, JAC 101, 4736 (1979)
19. C. Wenstrup, Top. Curr. Chem. 62, 173 (1976)
20. H. Dürr, Top. Curr. Chem. 40, 103 (1973)
- 21.a. W.-W. Wanzlick, Angew. Chemie 74, 129 (1962); Angew. Chem. int. Ed. 1, 75 (1962)
b. B. Lachmann, H.-W. Wanzlick, Ann. Chem. 729, 27 (1969)
- 22.a. R.W. Hoffmann, M. Reiffen, Chem. Ber. 109, 2565 (1976)
b. R.A. Olofson, S.W. Walinsky, J.P. Marino, J.L. Jernow, JACS 90, 6554 (1968)
23. Zu einem Diphenylanalogen von Cyclopropenyliden siehe
a. W.M. Jones, M.E. Stowe, E.E. Wells, E.W. Lester, JACS 90, 1849 (1968)
b. W.M. Jones, M.E. Stowe, THL 1964, 3459
24. C. Wenstrup, Reaktive Zwischenstufen, Bd. I, S.198 ff Thieme Verlag, Stuttgart 1979
25. C. Glidewell, D. Lloyd, J.Chem. Res. (S) 1983, 178
26. W. Kirmse, K. Loosen, H.-D. Sluma, JACS 103, 5935 (1981)
27. H. Dürr, F. Werndorff, Angew. Chem. 86, 413 (1974)

28. E. Wassermann, L. Barash, A.M. Trozzolo, R.W. Murray, W.A. Yager, JACS 86, 2304 (1964)
29. R.A. Moss, JOC 31, 3296 (1966)
30. R.A. Moss, J.R. Przybyla, JOC 33, 3816 (1968)
31. C. Mayor, W.M. Jones, JOC 43, 4498 (1978)
32. W.M. Jones, B.N. Hamon, R.C. Jones, C.L. Ennis, THL 1969, 3909
33. L.W. Christensen, E.E. Waali, W.M. Jones, JACS 94, 2118 (1972)
34. E.E. Waali, W.M. Jones, JACS 95, 8114 (1972)
35. P.P. Gaspar, G.S. Hammond in Carbenes, Vol. II, S. 275 Eds. R.A. Moss/M. Jones, Wiley, New York 1975
36. H.-D. Sluma, Diplomarbeit Bochum 1981
- 37.a. W.M. Jones, C.L. Ennis, JACS 89, 3069 (1967)
b. W.M. Jones, C.L. Ennis, JACS 91, 6391 (1969)
- 38.a. R.C. Jones, A.B. Turner, W.M. Jones, JACS 91, 7754 (1965)
b. T. Mukai, T. Nakazawa, K. Isobe, THL 1968, 565
39. C. Mayor, W.M. Jones, THL 1977, 3855
40. B.L. Duell, W.M. Jones, JOC 43, 4901 (1978)
- 41.a. S.-I. Murahashi, I. Moritani, M. Nishino, Tetrahedron 27, 5131 (1971)
- 41.b. S.-I. Murahashi, I. Moritani, M. Nishino, Y. Yamamoto K. Itoh, N. Matabo, JACS 89, 1259 (1967)
42. Y. Yamamoto, S.-I. Murahashi, I. Moritani, THL 1973 589
43. J.W. Harris, W.M. Jones, JACS 104 7329 (1982)
- 44.a. T. Mitsuhashi, W.M. Jones, JCS, Chem. Comm. 1973, 103
b. K. Saito, Y. Omura, T. Mukai, Chem. Lett. 1980, 349
45. R.L. Tyner, W.M. Jones, Y. Öhrn, J.R. Sabin, JACS 96, 3765 (1974)
46. E. Radom, H.F. Schaefer III, M.A. Vincent, Nouv.J. Chim. 4, 411 (1980)
47. E.E. Waali, JACS 103, 3604 (1981)

48. M. Balci, W.R. Winchester, W.M. Jones, JOC 47, 5181 (1982)
49. E.E. Waali, J.M. Lewis, D.E. Lee, E.W. Allen, A.K. Chapell, JOC 42, 3460 (1977)
50. E.F.M. Stephenson, Org. Synth., Coll. Vol. IV, S.984
51. G.D. Ewing, L.A. Paquette, JOC 40, 2965 (1975)
52. J. March, Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill, Tokio 1977, und dort jeweils angegebene Literatur
 - a) S. 444 ff
 - b) S. 636 ff
 - c) S. 485 ff
 - d) S. 1005 ff
 - e) S. 357 ff
53. vgl. auch P.F. Ranken, B.J. Harty, L. Kapicak, M.A. Battiste, Synth. Comm. 1973, 311
54. B. Föhlisch, C. Fischer, E. Widmann, E. Wolf, Tetrahedron 34, 533, (1978)
55. W.M. Jones, R.C. Jones, J.A. Myers, T. Mitsuhashi, K.E. Kraijca, E.E. Waali, T.L. Davis, A.B. Turner, JAC 95, 826 (1973)
56. C. Wentrup, Tetrahedron 30 1301 (1974)
57. W.M. Jones, Acc. Chem. Res. 10, 353 (1977)
58. K.E. Kraijca, T. Mitsuhashi, W.M. Jones, JACS 94 3661 (1972)
59. T. Mitsuhashi, W.M. Jones, JACS 94, 677 (1972)
60. K.E. Kraijca, W.M. Jones, THL 1975, 3807
61. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Allylether 31 und 33 äußerst säureempfindlich sind und auf GC-Säulen leicht zersetzt werden. Der Grad der Zersetzung hängt von Art, Alter und Zustand der Säule und auch des Injektorsystems ab, und macht sich häufig bei 31 noch stärker bemerkbar als bei 33. Prozentangaben bei GC-Analysen, in denen 31/33 auftauchen, sind daher möglicherweise ungenau. Angaben für 31/33 selbst sind Minimalwerte, für andere, nicht zersetzliche Substanzen, sind sie Maximalwerte.

62. G.W. Borden, O.L. Chapman, R. Swindell, T. Tezuka, JACS 89, 2979 (1967)
63. T.T. Coburn, W.M. Jones, JACS 96, 5218 (1974)
64. H. Prinzbach, W. Auge in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Bd. 5/16, S. 698, 4. Auflage, Thieme Stuttgart 1972
W. Kirmse, H.A. Rinkler, Ann. Chem. 707, 57 (1967)
65. W. Kirmse, Angew. Chem. 88, 273 (1976)
- 66.a. W. G. Dauben, F.G. Willey, JACS 84, 1497 (1962)
b. W. Kirmse, B.G. von Bülow, H. Schepp, Ann. Chem. 691, 41 (1966)
W.R. Bamford, T.S. Stevens, JCS 1952, 4735
67. P.J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack. L.R. Subramanian, Vinyl Cations, S. 152 ff, Academic Press, New York 1979
68. E.P. Kohler, G.L. Heritage, Am. Chem. J. 43, 485 (1910)
69. M.W. Rathke, Organic Reactions, Vol. 22, S. 423 ff, Wiley, New York 1975
70. J.W. Howard, W.A. Fraser, Org. Synth. Coll. Vol.I, S.475
71. L-F. Tietze, Th. Eicher, Reaktionen und Synthesen, S. 142 ff, Thieme Verlag, Stuttgart 1981
72. Organikum (Autorenkollektiv), 15. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977
a) S. 702 b) S. 253
73. A. Plattner, Helv. Chim. Acta 27, 801 (1944)
74. J.P. Schaefer, J.J. Bloomfield, Org. React. 15,1 (1967)
75. G.L. Buchanan, D.R. Lockhart, JCS 1959, 3586
76. P.K. Freeman, K.E. Swenson, JOC 47, 2033 (1982)
77. G.N. Fickes, C.B. Rose, JOC 37, 2998 (1972)
78. C.E. Olson, A.R. Bader, Org. Synth. Coll. Vol IV, S. 898
79. M.G. Banwell, R. Blattner, A.R. Browne, J.T. Craig, B. Halton, JCS, Perk. Trans. 1977, 2165

80. P. Mohanakrishnan, S.R. Tayal, D. Devaprabhakara, R. Vaidyanathaswamy, THL 1972, 2871
81. A.T. Bottini, B. Anderson, THL 1973, 3321
82. W.D. Crow, M.N. Paddon-Row, JACS 94, 4746 (1972)
83. S. Patai Ed., The Chemistry of ketenes, allenes and related compounds, Part 2, Verlag Wiley, New York 1980
a) S. 827 b) S. 645
84. H.I. Karan, JOC 46, 2186 (1981)
85. H.R. Ward, E. Karafiath, JACS 91, 7475 (1965)
86. N.E. Searle, Org. Synth. Coll. Vol. IV, S. 424
87. R. Huisgen, G. Juppe, Chem. Ber. 94, 2332 (1961)
88. W.v.E. Doering, M.J. Goldstein, Tetrahedron 5, 53 (1959)
89. Houben-Weyl, Methoden d. org. Chemie, 4. Auflage, Bd. 3/4, S. 606
90. E.F. Corey, W.L. Mock, P.J. Pasto, THL 1961, 347
91. E.E. van Tamelen, R.S. Dewey, R.J. Timmons, JACS 83, 3725 (1961)
92. G.C. Joshi, N. Singh, L.M. Pande, Synthesis 1972, 317
93. G.C. Joshi, N. Singh, L.M. Pande, THL 1972, 1461
94. M. Kausch, H. Dürr, J. Chem. Research (S), 1982, 2
95. W.M. Jones, T. Ives, unveröffentlicht, zitiert in Lit. 7., S. 144
- 96.a. S.H. Graham, D.M. Pugh, A.J.S. Williams, JCS(C) 1969, 68
b. H.J. Callot, C. Piechocki, THL 1980, 3489
c. C.R. Ganellin, THL 1964, 2919
97. G.E. Hall, J.P. Ward, THL 1965, 437
98. C. Pham Van, Dissertation Bochum 1983
99. vgl. auch B. Halton, D.L. Officer, Austr. J. Chem. 36, 1167 (1983)
100. A. Hackenberger, H. Dürr, THL 1979, 4541
101. M.J.S. Dewar, D. Landman, JACS 99, 6179 (1977)
102. J.P. Mykytka, W.M. Jones, JACS 97, 5933 (1975)
103. J.A. Myers, R.C. Jones, W.M. Jones, JACS 92, 4740 (1970)

104. D.J. Bertelli, W.J. Rossiter, Tetrahedron 24, 609
105. B. Föhlisch, Ch. Fischer, W. Rogler, Chem. Ber. 111, 213 (1978)
106. K.C. Srivastava, S. Dev, Tetrahedron 28, 1083, (1972)
107. T.F. Mich, E.J. Nienhouse, T.E. Farina, J.J. Tufariello, J. Chem. Educ. 45, 272 (1968)
- 108.a. S.J. Cristol, R. Caple, JOC 31, 585 (1966)
b. R.K. Hill, R.M. Carlson, JOC 30, 2414 (1965)
109. R. Huisgen, E. Ranenbusch, G. Seidl, I. Wimmer, Liebigs Ann. Chem. 671, 41 (1964)
- 110.a. U. Schöllkopf, J. Paust, Chem. Ber. 98, 2221 (1965)
b. U. Schöllkopf, J. Paust, A. Al-Azrak, H. Schumacher, Chem. Ber. 99, 3391 (1966)
111. H. Gross, A. Rieche, E. Höft, Chem. Ber. 94, 544 (1961)
112. M. Rosenberger, P. Yates, THL 1964, 2285
113. M. Regitz, A. Liedhegener, Tetrahedron 23, 2701 (1967)
114. D. Rewicki, C. Tuchscherer, Angew. Chem. 84, 31 (1972)
115. W.A. Herrmann, B. Reiter, M. Huber, J. Organom. Chem. 139, C4 (1977)
116. W.v.E. Doering, C.H. DePuy, JACS 75, 5955 (1953)
117. S.W. Staley, M.A. Fox, T.K. Hirzel, JACS 98, 3910 (1976)
118. H. Budzikiewicz, Massenspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 62 ff
119. F. Weil, M. Cais, JOC 28, 2472 (1963)
- 120.a. R.A. Moss, M. A. Joyce, JACS 100, 4475 (1978)
b. E. Fukunabo, I. Moritani, T. Nagai, S. Nishida, S. Murahashi, THL 1963, 1069
c. W.u.E. Doering, M. Jones, THL 1963, 791
d. M. Jones, K.R. Rettig, JACS 87, 4013 (1965);
ibid., 4015
121. L.F. Fieser, E.B. Herschberg, JACS 60, 1658 (1938)
122. vgl. auch K. Lewis, R.D. Topsom, Austr. J. Chem. 18, 923 (1965)

123. S. Hünig, E. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 732, 7 (1970)
- 124.a. I. Murata, T. Nakazawa, T. Imanishi, THL 1972, 5089
b. I. Murata, T. Nakazawa, S. Yamamoto, THL 1972, 2749
125. T.T. Coburn, W. M. Jones, THL 1973, 3903
126. R.M. Pagni, C.R. Watson, Tetrahedron 29, 3807 (1973)
127. K. Friedrich, Dissertation Bochum 1983
128. C.W. Muth, D.O. Steiniger, Z.B. Papanastassiou, JACS 77, 1006 (1955)
129. B. Kubota, T. Isemura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 6, 103 (1931)
- 130.a. E.A. Sancaktar, J.D. Taylor, J.v. Hay, J.F. Wolfe, JOC 41, 509 (1976)
b. H. Günther, A. Shyoukh, D. Cremer, K.H. Frisch, THL 1974, 781
131. F. Pietra, Chem. Rev. 73, 293 (1973)
132. D.J. Bertelli, J.T. Gerig, J.M. Herbelin, JACS 90, 107 (1968)
133. H.E. Zimmermann, Mol. Photochem. 3, 281 (1971)
134. Die Entfernung von Sauerstoffresten aus Stickstoff kann mittels Fieser-Lösung erfolgen. Herstellung siehe : A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry, 3rd Ed., Longmans London 1961, S. 186
135. W. Kirmse, G. Hellwig, Chem. Ber. 115, 2744 (1982)
136. G. Blume, T. Neumann, P. Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem. 1975, 201
137. B. Müller, P. Weyerstahl, Tetrahedron 32, 865 (1976)
138. W.E. Billups, L.E. Reed, E.W. Casserly, L.P. Lin, JOC 46, 1326 (1981)
- 139.a. A. Schönberg, Preparative Organic Photochemistry, Springer Verlag, Heidelberg 1968, S. 321 ff
b. R.F.C. Brow, Austr. J. Chem. 17, 47 (1964)
140. K. Loosen, Dissertation Bochum 1979
141. G.-P. Voigt, Dissertation Bochum 1974

142. H. Prinzbach, V. Freudenberger, U. Scheidegger,
Helv. Chim. Acta 50, 1087 (1967)
143. W.W. Schoeller, U.H. Brinker, JACS 100, 6012 (1978)
144. vgl. auch die alkalische Hydrolyse von Chloroform:
J. Hine, Divalent Carbon, The Ronald Press Company,
New York 1964, S. 36
145. W.M. Jones, Angew. Chem. 84, 306 (1972)
146. E.E. Waali, W.M. Jones, JOC 38, 2573 (1973)
147. The Sadtler Standard NMR-Spectra
 - a) No. 9222 b) No. 5431 c) No. 18210
 - d) No. 15064 e) No. 2587 f) No. 1882
 - g) No. 21152
148. G.W. Klumpp, J.J. Vrielink, THL 1972, 539
149. vgl. A.R. Browne, B. Halton, C.W. Spangler,
Tetrahedron 30, 3289 (1974)
150. J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. 271, 127 (1892)
151. W.R. Dolbier, O.T. Garza, B.H. Al-Sader, JACS 97,
5038 (1975)
152. B. Halton, D.L. Officer, THL 1981, 3687

Für ihre Unterstützung danke ich

Herrn Dr. W. Dietrich, Frau I. Dröge und Frau L. Hermsdorf
(Aufnahme von ^1H -NMR- und ^2H -NMR-Spektren)

Herrn H.J. Hartmann (Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren)

Herrn Prof. Dr. H. Hemetsberger und Herrn H. Ricken
(Photolysen im Rayonet-Reaktor)

Herrn Dr. D. Müller und Mitarbeiterinnen (Aufnahme von
Massenspektren)

Herrn Dr. F. Scheidt und Herrn H. Raskopf (Hilfe bei
gaschromatographischen Problemstellungen)

Herrn Dr. R. Siegfried (Hilfe bei HPLC-Trennungen)

Herrn Dipl.-Chem. E. Ritzer, Herrn Dipl.-Chem M. Nobbe,
Frau Dipl.-Chem. C. Schmitz und Herrn Dr. J. Streu für
die Durchsicht des korrigierten Manuskriptes

Herrn Dipl.-Chem. G. Hellwig, Herrn Dr. C. Pham Van und
Herrn Dr. J. Ritzer für hilfreiche Diskussionen

Frau H. Markus für unermüdlichen Eifer bei der Reinigung
der Laborgeräte

außerdem allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern, die
zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen

L e b e n s l a u f

Name: Heinz-Dieter Sluma

Geboren: 1. März 1957 in Mülheim/Ruhr als Sohn
der Eheleute Heinz Sluma und Irmgard
Sluma, geb. Hollenberg

Familienstand: ledig

Schulausbildung: April 1963 - Dezember 1966
Gemeinschaftsschule am Oemberg in
Mülheim/Ruhr
Dezember 1966 - Juni 1975
Städtisches Neusprachliches Gymnasium
Mülheim/Ruhr
Abitur : 14.06.75

Studium: Immatrikulation an der Ruhr-Universität
Bochum am 23.09.75 (Fachrichtung
Chemie-Diplom)
Vordiplom: 14.04.78
Diplom: 26.05.81
stud. Hilfskraft seit Oktober 1980
wiss. Hilfskraft seit März 1983

